

THESE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Michel SPIESSER

en vue de l'obtention du titre de
Docteur ès-Sciences Physiques

SUR DES PHASES MOLYBDENE - SELENIUM
ET MOLYBDENE - TELLURE NON STOECHIMETRIQUES.
LES SYSTEMES $M_x Nb Se_2$.

Soutenue le 26 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. ROUXEL

Examineurs { M. H. MOUREU, Membre de l'Institut
M. J. CUEILLERON
M. M. TOURNOUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555419_0029

THESE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Michel SPIESSER

en vue de l'obtention du titre de
Docteur ès-Sciences Physiques

SUR DES PHASES MOLYBDENE - SELENIUM
ET MOLYBDENE - TELLURE NON STOECHIOMETRIQUES.
LES SYSTEMES $M_x Nb Se_2$.

Soutenue le 26 Novembre 1971 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. ROUXEL

Examineurs $\left\{ \begin{array}{l} \text{M. H. MOUREU, Membre de l'Institut} \\ \text{M. J. CUEILLERON} \\ \text{M. M. TOURNOUX} \end{array} \right.$



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale A de Monsieur le Professeur J. ROUXEL, à l'U.E.R. de Chimie de Nantes.

Nous tenons à exprimer à Monsieur ROUXEL notre reconnaissance pour l'attention et l'aide qu'il a toujours bien voulu nous prodiguer.

Monsieur le Président MOUREU, Membre de l'Institut, Monsieur le Professeur CUEILLERON de l'U.E.R. de Chimie de Lyon, Monsieur le Professeur TOURNOUX, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions Monsieur le Professeur GRANDJEAN et Monsieur GUILLEVIC pour l'aide apportée à la résolution des problèmes cristallographiques.. Que les laboratoires de Messieurs les Professeurs PRIGENT et LUCAS de Rennes, de Monsieur VILLERS, Maître de Recherches au C.N.R.S. et de Monsieur le Professeur GOUREAUX soient remerciés, ils nous ont permis d'effectuer dans de bonnes conditions nos mesures électriques et magnétiques.

Nos remerciements vont aussi à nos camarades de laboratoire et plus particulièrement à Madame A. LEBLANC, Monsieur A. MEERSCHAUT et Monsieur M. DANOT pour leur aide si désintéressée. Je remercie aussi le personnel technique et particulièrement Monsieur BARBIN à qui nous devons beaucoup pour la réalisation matérielle de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – PRESENTATION de MoSe_2 et MoTe_2 et des techniques expérimentales	3
I – Présentation de MoSe_2 et MoTe_2 , travaux antérieurs	3
II – Techniques expérimentales.....	6
1 – Préparation des échantillons	6
2 – Analyse chimique	7
3 – Analyse radiocristallographique et densités..	8
4 – Les mesures magnétiques et électriques.....	9
CHAPITRE II – ETUDE DE LA STOECHIOMETRIE de MoSe_2 et de MoTe_2	15
I – Cbtention d'échantillons non stoechiométriques	15
1 – A 800°C	16
2 – A 900 , 1000 et 1150°C	17
3 – Au-delà de 1150°C	18
II – Nature des défauts responsables de la non- stoechiométrie.....	20
1 – Variation des paramètres en fonction de la composition	21
2 – Mesures de densité.....	23
III – Conséquences physiques du schéma proposé.....	24
CHAPITRE III – LE SELENIURE Mo_3Se_4 , LE TELLURURE Mo_3Se_4 : domaines d'existence - Caractérisation Physique - Structure	33
I – Systèmes MoSe_x et MoTe_x	34
II – Obtention de monocristaux - mailles cristallines de Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4	39
III – Structure de Mo_3Te_4	43
IV – Description de la structure	52
V – Mesures magnétiques et électriques	53

CHAPITRE IV – LES PHASES $M_x Nb Se_2$	65
I – Mode opératoire	65
1 – Dosage du niobium, du chrome et vanadium	67
2 – Dosage du fer, nickel, cobalt et manganèse	68
3 – Dosage du sélénium.....	68
II – Système $Fe_x Nb Se_2$	69
III – Système $Co_x Nb Se_2$	71
IV – Système $Ni_x Nb Se_2$	76
V – Système $Mn_x Nb Se_2$	80
VI – Système Vanadium $Nb Se_2$ et Chrome $Nb Se_2$	86
VII – Conclusions	93
CHAPITRE V – ETUDE STRUCTURALE DES SOLUTIONS SOLIDES $M_x Nb Se_2$ ($x = 0,25$ et $x = 0,33$) – MISE EN EVI- DENCE DE DEUX TYPES D'ORDRE	95
I – Etude de la structure $M_{0,25} Nb Se_2$	96
II – Etude de la structure $M_{0,33} Nb Se_2$	104
CHAPITRE VI – ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHASES $M_x Nb Se_2$	107
I – Discussion de la variation des paramètres dans les séries $M_x Nb Se_2$	107
II – Mesures magnétiques	109
III – Mesures de conductivité électrique	118
CONCLUSION	125
BIBLIOGRAPHIE	127

INTRODUCTION

Le type structural molybdénite que l'on peut assimiler à un modèle graphitoïde justifie et explique tout à la fois l'intérêt porté par les chimistes et physiciens de l'état solide au diséléniure Mo Se_2 et au ditellurure Mo Te_2 . Les nombreuses mesures physiques réalisées (1, 2, 3, 4, 5, 6) se singularisent cependant par la grande dispersion des résultats obtenus. Plusieurs explications d'ordre chimique ou structural peuvent être avancées pour rendre compte de ce fait.

On peut d'abord supposer que les produits utilisés contiennent, au moins en très faible quantité, l'un ou l'autre des éléments mis en œuvre lors de la préparation. On sait en effet combien les déterminations physiques, notamment les mesures de conductivité peuvent être faussées par des impuretés, même si celles-ci ne sont présentes qu'à l'état de traces.

Une autre explication, non plus chimique mais structurale, peut être trouvée dans la non stoechiométrie éventuelle de Mo Se_2 . Il est certain que l'existence de "vacances" dans le réseau ou l'occupation de sites interstitiels sont de nature à modifier considérablement les propriétés électriques.

Ce travail fut dès lors engagé dans le but premier d'étudier la stoechiométrie des dérivés Mo Se_2 et Mo Te_2 et de préciser éventuellement la nature des défauts présents.

Mais très rapidement les résultats obtenus devaient nous inciter à entreprendre une étude systématique des binaires molybdène sélénium et molybdène tellure. Deux préoccupations nous ont alors constamment guidé :

- d'une part, préciser les limites des différentes phases et l'évolution de leur stabilité thermique,
- d'autre part, en s'appuyant sur une étude radiocristallographique, rechercher si une filiation structurale ne pouvait dans une certaine mesure rendre compte des comportements chimique et physique observés.

Une étude cristallichimique prenant appui sur un édifice molybdénite ne saurait être menée sans faire intervenir la structure, très proche, de NbS_2 et NbSe_2 . Les deux réseaux sont très voisins l'un de l'autre : la structure est graphitoïde dans les deux cas, la différence étant liée à un glissement du métal dans les couches métalliques normales à l'axe d'ordre 6. On pourrait dans une certaine mesure considérer alors MoSe_2 et NbSe_2 comme deux possibilités d'ordres différents dans un même édifice.

La non stoechiométrie de NbSe_2 a été étudiée par Jellinek (7) et par Selte et Kjekshus (8) : elle se caractérise par une continuité NbSe_2 — $\text{Nb}_{1,29}\text{Se}_2$ traduisant la présence de niobium "excédentaire" dans des sites disponibles de NbSe_2 . Ce résultat, confronté à notre étude de la non stoechiométrie de MoSe_2 , nous amènera à préciser le comportement de NbSe_2 vis-à-vis de divers éléments métalliques M autres que le niobium lui-même. Nous avons alors entrepris dans la seconde partie de notre travail l'étude de divers systèmes M_xNbSe_2 dans leur ensemble afin de reconnaître et de préciser les limites de validité d'attribution d'un modèle structural commun à MoSe_2 et NbSe_2 .

I - Présentation de Mo Se_2 et Mo Te_2 , travaux antérieurs.

Plusieurs combinaisons du molybdène et du sélénium ont été signalées par WENDEHORST (9) : Mo Se_3 et $\text{Mo}_2 \text{Se}_5$ obtenues par réduction du sélénio-molybdate d'ammonium respectivement par $\text{H}_2 \text{Se}$ et l'hydrogène, Mo Se_2 et $\text{Mo}_2 \text{Se}_3$ résultant de l'union directe des éléments à 700°C d'une part, à 1200°C d'autre part.

Les phases molybdène-tellure se limitent aux tellures Mo Te_2 et $\text{Mo}_2 \text{Te}_3$ élaborés par MORETTE (10, 11) par réaction directe entre le molybdène et le tellure en dessous de 815°C pour le premier, entre 815 et 960°C pour le second.

Alors que ce travail était déjà engagé, OPALOVSKI et FEDOROV (12, 13), par dégradation thermique de Mo Se_2 et Mo Te_2 , concluent à la formation des phases $\text{Mo}_3 \text{Se}_4$ et $\text{Mo}_3 \text{Te}_4$ ayant des domaines respectivement compris entre $\text{Mo Se}_{1,30}$ et $\text{Mo Se}_{1,46}$ d'une part, $\text{Mo Te}_{1,33}$ et $\text{Mo Te}_{1,45}$ d'autre part.

Mo Se_2 et Mo Te_2 apparaissent dans la série des sélénures et tellures de molybdène comme des phases d'élaboration aisée puisque résultant de l'union directe des éléments à température peu élevée. C'est effectivement le pro-

cessus retenu par divers auteurs ayant utilisé ces matériaux : la combinaison des éléments est réalisée en les mettant en œuvre dans le rapport stoechiométrique.

Les études structurales ont été réalisées par JAMES et LAVIK (14), dans le cas de MoSe_2 , PUOTINEN et NEWNHAM (15), BRUCE et BROWN (16) pour le ditellurure. Ces études concluent dans les deux cas à l'existence d'un réseau de type molybdénite. Cependant, diverses autres formes existent pour ces deux composés. Une forme rhomboédrique pour MoSe_2 a été récemment mise en évidence par SILVERMAN et MEYER (17) dans des conditions particulières sous hautes pressions. Une forme monoclinique pour MoTe_2 se manifeste au-dessus de 900°C . Cette variété est appelée forme β , la structure molybdénite étant désignée par α .

La structure molybdénite représentée sur la figure 1 est assez proche de la structure CdI_2 . Les atomes de molybdène sont regroupés en couches de symétrie hexagonale disposées perpendiculairement à l'axe d'ordre 6 et encadrées par des couches sulfurées. Comme dans un édifice CdI_2 , on peut parler d'une succession de feuillets MX_2 normaux à l'axe sénnaire. Toutefois, la structure molybdénite marque son originalité de deux manières :

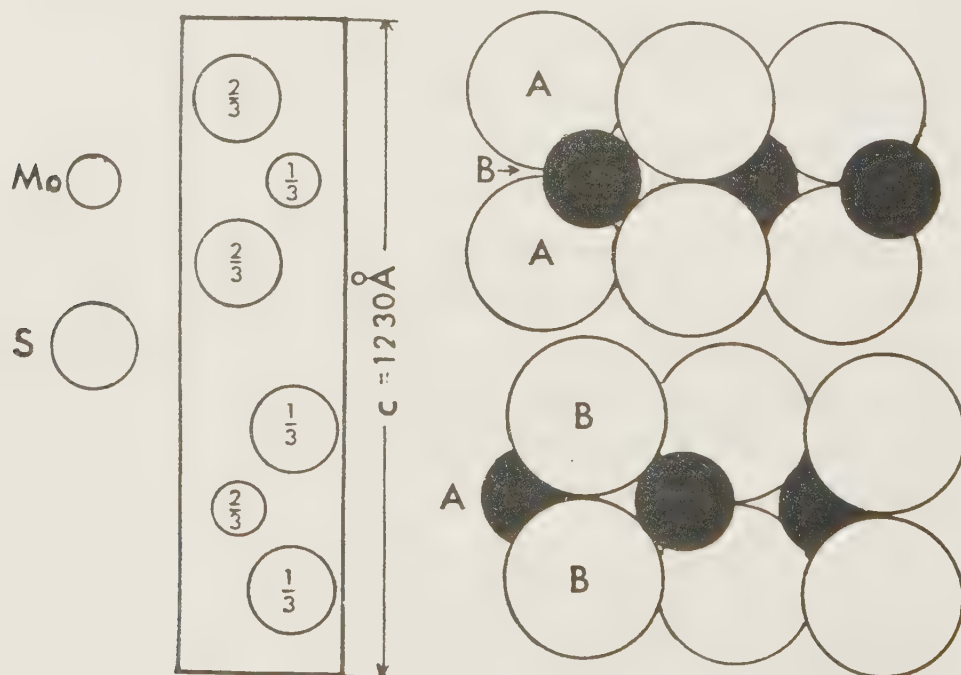


Fig.- 1.- La structure molybdénite.

- le polyèdre de coordination de chaque molybdène n'est pas un octaèdre mais un prisme trigonal,
- il en résulte un désordre dans l'empilement des feuillets qui fait que la succession des couches sulfurées et métalliques selon C_6 devient ABA, BAB, ABA, BAB, etc Soufre et molybdène échangeant leurs coordonnées x et y d'un feuillet à l'autre.

A représente le soufre dans le premier feuillet, mais le molybdène dans le second. B représente à l'inverse le molybdène dans le premier feuillet, mais le soufre dans le second.

La forme haute température de Mo Te_2 , de maille monoclinique, ne semble pas pouvoir être reliée au type molybdénite par une filiation structurale simple. Il s'agit pourtant encore d'une structure feuilletée construite sur des couches métalliques comprises entre des feuillets bidimensionnels infinis de tellure. Mais la coordinence métallique, trigonale prismatique dans Mo S_2 , doit désormais être décrite sur la base d'octaèdres déformés. Cette distorsion du polyèdre de coordination se traduit par ailleurs par un plissement des feuillets tellurés. L'empilement des divers feuillets doit alors se faire en tenant compte de ce plissement. La figure 2 qui représente la projection de la structure sur le plan 0 1 0 fait apparaître la disposition en chaînes brisées des atomes, conséquence du plissement des feuillets correspondants. S'il est difficile d'interpréter en termes simples l'édifice $\text{Mo Te}_2\beta$ par rapport au type Mo S_2 , on peut cependant voir dans le premier une forme partiellement désordonnée du second. Le fait que $\text{Mo Te}_2\beta$ soit une forme haute température s'accorde bien avec cette constatation. Au cours de la déformation monoclinique de $\text{Mo Te}_2\alpha$ donnant $\text{Mo Te}_2\beta$, le plissement des feuillets tellurés a pour effet de raccourcir les distances molybdène-molybdène. Ceci se traduit dans les mesures électriques par l'apparition d'une conductivité de type métallique.

Mo Se_2 et $\text{Mo Te}_2\alpha$ sont diamagnétiques : $\chi = -1,41.10^{-7}$ et $-0,71.10^{-7}$ unités cgs respectivement.

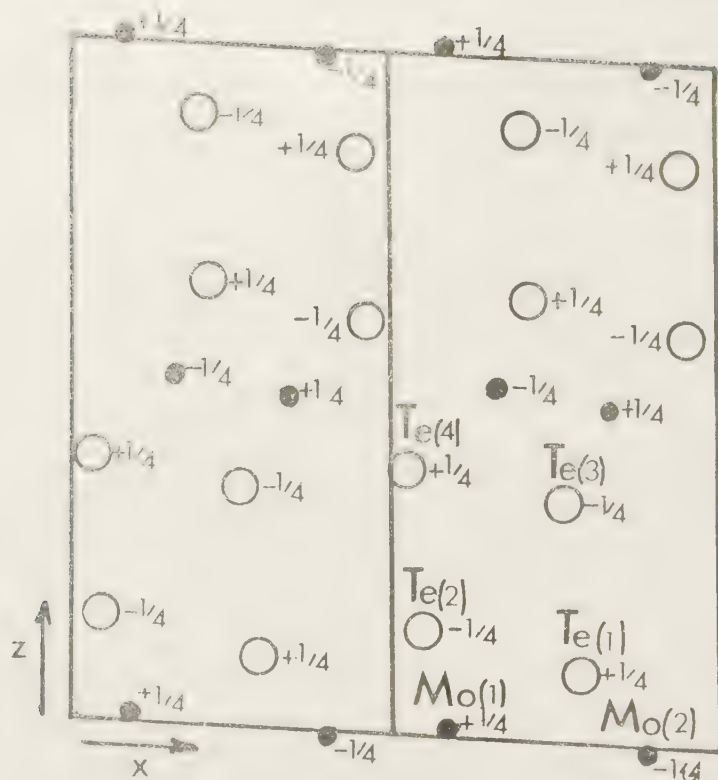


Fig. 2.- Projection de la structure de $\text{MoTe}_2 \beta$ sur le plan 010 -

II - Techniques expérimentales.

1 - Préparation des échantillons.

Nous avons utilisé du molybdène pulvérulent à 99,98 % de pureté, du sélénium et du tellure à 99,9995 %, produits fournis par SCHUCHARDT. L'emploi d'un chalcogène de haute pureté s'est révélé indispensable pour effectuer des mesures électriques et magnétiques. Au début de nos travaux, nous distillons plusieurs fois le sélénium et le tellure en partant des produits commerciaux à 99,9 %. L'union directe des éléments a été le procédé systématiquement employé pour l'étude de la stoechiométrie de MoSe_2 et MoTe_2 et pour l'investigation des systèmes Mo-Se et Mo-Te. Pour chaque expérience, les quantités soigneusement pesées des éléments sont à chaque fois finement mélangées et chauffées en tubes scellés de silice. Ces tubes ont été dans tous les cas revêtus intérieurement d'un mince film de carbone. Après un chauffage pendant 21 jours, les échantillons sont brutalement trem-

pés à l'eau glacée. La masse obtenue est alors broyée et soumise à un nouveau cycle de chauffage et de trempe pour obtenir un produit de réaction de composition identique en tous points.

2 - Analyse chimique.

Notre travail nous a amené à envisager de deux manières différentes l'analyse des produits de réaction. D'abord une analyse chimique par précipitation et dosage gravimétrique puis une analyse par dégradation thermique sous vide dynamique.

a) Analyse gravimétrique.

Le molybdène a été dosé suivant la méthode de KNOWLES (18), méthode employée pour doser cet élément dans les aciers. Les chalcogénures de molybdène sont dissous en milieu sulfonitrique concentré ou eau régale concentrée, à chaud. La solution est ensuite diluée dix fois, de manière à obtenir une solution acide environ 3 N, et refroidie dans la glace. Le molybdène est alors précipité par une solution alcoolique d' α benzoïne oxime, à 2 % dans l'alcool, en excès. Avant la fin de la précipitation, l'on ajoute de l'eau de brome qui permet d'éviter toute réduction du molybdène. Le précipité est recueilli sur papier filtre sans cendres et lavé par une solution aqueuse à 1 % de la solution précipitante. La calcination à 600 ° C mène à Mo O_3 que l'on pèse.

— Le sélénium est dosé après mise en solution du séléniure en milieu eau régale concentrée. On ajoute du chlorure de sodium RP et l'on chasse l'acide nitrique par évaporation, l'ion NO_3^- étant gênant pour ce dosage. Le chlorure de sodium permet d'éviter la perte de sélénium au cours de l'évaporation. Le résidu est ensuite repris par de l'acide chlorhydrique 6 N. La solution obtenue, d'abord chauffée à 80 ° C, est additionnée d'un volume égal d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine saturée en anhydride sulfureux. Le sélénium précipite alors à l'état élémentaire. Ce précipité est, après floculation, filtré sur un verre fritté de porosité n° 4, il est lavé

à l'eau et à l'alcool et séché pendant trois heures à 40 ° C, pour éviter toute oxydation à l'état de Se O_2 . Une dessiccation, à 100 ° C sous vide, permet d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle.

- Le tellure est dosé dans le filtrat obtenu après la précipitation du molybdène. La mise en solution du tellure a par conséquent été effectuée en milieu sulfonitrique. Cette solution est neutralisée par du carbonate de potassium jusqu'à apparition d'une légère coloration jaune. L'on ajoute alors du chlorure d'ammonium et une solution aqueuse d'ammoniac de manière à amener le pH à 9. L'ensemble est porté à ébullition et additionné de sulfure de sodium qui entraîne la formation de $\text{Na}_2 \text{S}_4 \text{Te}$. Ce composé est instable : un chauffage prolongé le décompose avec précipitation de tellure élémentaire que l'on recueille sur verre fritté n° 4 après lavage à l'eau et à l'alcool et séchage à l'étuve à 80 ° C. Le tellure obtenu est pesé.

b) *Analyse par dégradation.*

L'analyse par précipitation du molybdène donne de bons résultats, l'analyse des chalcogènes en donne de moins bons. Les séléniures de molybdène se dégradant assez rapidement à 1200 ° C et les tellures à 800 ° C sous vide dynamique de 10^{-3} mm de mercure, nous avons dosé les chalcogènes par dégradation. L'échantillon est mis dans une nacelle en alsint tarée, elle-même placée dans un tube de silice ou de mullite. Après chauffage sous vide dynamique durant 24 heures à la température choisie, la nacelle est pesée et, par différence avec la masse initiale, nous pouvons déterminer le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{X}}$, X étant le chalcogène. Un contrôle par diffraction X et une analyse chimique réalisée sur le résidu permettent de s'assurer qu'il s'agit bien de molybdène seul. Cette méthode nous a donné de bons résultats.

3 - Analyse radiocristallographique et densités.

Les identifications courantes de phases ont été faites selon la méthode Debye-Scherrer à l'aide du rayonnement $\text{Cu K}\alpha$. Les variations fines de paramètres

ont pu être précisées par l'emploi d'une chambre Guinier de Wolff. Les études structurales complètes ont nécessité le recours aux méthodes de Laüe, Weissenberg et de précession de Buerger.

De nombreuses mesures de densité ont été nécessaires, notamment pour les études de non stoechiométrie. L'emploi du dispositif basé sur la poussée reçue d'un fluide et mis au point par P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et L. RABARDEL (19) a permis de les réaliser avec une bonne précision.

4 - Les mesures magnétiques et électriques.

Les susceptibilités magnétiques ont été déterminées selon la méthode de FARADAY ou selon la méthode de GOUY-PASCAL.

Mesure des conductivités électriques.

La conductivité électrique σ est définie à partir de la densité de courant J et du champ électrique E :

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{dI}{dS} \cdot \frac{\partial I}{\partial V} \quad (1)$$

dans cette formule, dI représente l'intensité du courant traversant une surface dS , le champ électrique étant égal au gradient du potentiel dans la direction du courant.

Le processus expérimental diffère sensiblement suivant que l'échantillon se présente sous forme de monocristal ou de poudre. La différence se trouve dans le fait que dans le cas de monocristaux nous mesurons leur conductivité en valeur absolue en mesurant la résistance d'un cristal de dimensions géométriques calculables au pont de WHEATSTONE ou de THOMSON. Dans le cas des poudres, nous frittons les échantillons sous forme de barreaux parallèles.

l'épipédiques et nous employons la méthode des quatre pointes expliquée ci-dessous.

A - Méthode dite des quatre pointes -

En faisant passer le courant dans un barreau parallélépipédique entre deux faces extrêmes, les lignes de forces représentant le courant, seront parallèles entre elles et perpendiculaires aux faces d'entrée et de sortie du courant. Si nous mesurons la variation du potentiel entre deux sections de surface ΔS de l'échantillon, séparées entre elles par une distance Δl , nous pouvons faire apparaître la résistance R du conducteur :

$$\sigma = \frac{\Delta l}{R \times \Delta S} = \frac{cte}{R}$$

Considérant que les dimensions géométriques de l'échantillon restent pratiquement constantes au cours de l'expérience, la détermination de σ revient donc à la mesure de R :

$$R = \frac{\Delta V}{I}$$

Dans le cas où la loi d'OHM est vérifiée, il nous faut donc déterminer ΔV et I . Pour ce, nous avons employé la méthode dite des quatre pointes. Quatre pointes équidistantes et alignées sont appliquées sur la face polie de l'échantillon (fig. 2). Le courant arrive par les deux pointes extrêmes, la tension est mesurée entre les deux pointes centrales.

Dans ce cas, les lignes de force du courant ne sont plus des droites mais des courbes dépendant des dimensions géométriques de l'échantillon. J. LAPLUME (20) a déterminé l'expression de la conductivité dans un tel cas. Les pointes sont séparées d'une distance $2x$, l'échantillon ayant pour largeur $2y$ et pour hauteur z , la valeur de σ est la suivante :

$$\sigma = \frac{I}{\pi \Delta V} \left[\frac{1}{z} \operatorname{Log} \operatorname{Ch} \left(\frac{\pi x}{y} \right) + \frac{1}{4x} K \left(\frac{x}{z_0} \right) \right]$$

avec $\frac{1}{4x} K \left(\frac{x}{z} \right) = \frac{1}{4x} + \frac{1}{z} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{x}{z} \right)^2 + n^2 \right]^{-\frac{1}{2}} - \left[\left(\frac{2x}{z} \right)^2 + n^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right]$

Les valeurs de $\operatorname{Log} \operatorname{Ch} \left(\frac{\pi x}{y} \right)$ et $K \left(\frac{x}{z} \right)$ ont été calculées et représentées graphiquement pour différents rapports $\frac{x}{y}$ et $\frac{x}{z}$. Pour un échantillon de dimension donnée, l'expression de la conductivité revient donc à

$$\sigma = \frac{I}{\Delta V} \times \text{cte}$$

B - Dispositif expérimental -

L'échantillon est pressé sous la forme d'un petit parallélépipède dans une matrice spéciale où la compression est effectuée sous vide. Cet échantillon est ensuite fritté par chauffage à cinquante degrés au-dessous de la température à laquelle le produit a été préparé. Il est ensuite placé dans la cellule représentée à la figure 3. Cette cellule a été mise au point par GOROCHOV (21) et CASALOT (22). Nous l'avons réalisée au laboratoire grâce aux plans prêtés par le laboratoire de Chimie Minérale de BORDEAUX.

Le montage est représenté à la figure 4. Le courant arrive dans l'échantillon par l'intermédiaire des pointes extrêmes, ce courant est fourni par une alimentation continue stabilisée de 6 volts. En série nous avons placé des boîtes à décades AOIP permettant de sélectionner une valeur pour l'intensité. Suivant les échantillons, le courant est mesuré à l'aide d'un milliampermètre ou d'un nano-ampèremètre. La tension ΔV est mesurée entre les pointes centrales par une méthode d'opposition, au moyen d'un potentiomètre "Surprec", sensibilité 0,2 V à 0,1 μ V, ou à l'aide d'un millivoltmètre. Pour éviter les erreurs dues aux résistances de contact, un inverseur I placé dans le circuit permet d'inverser le courant dans l'échantillon, une moyenne est effectuée pour la mesure. La température est mesurée à l'aide

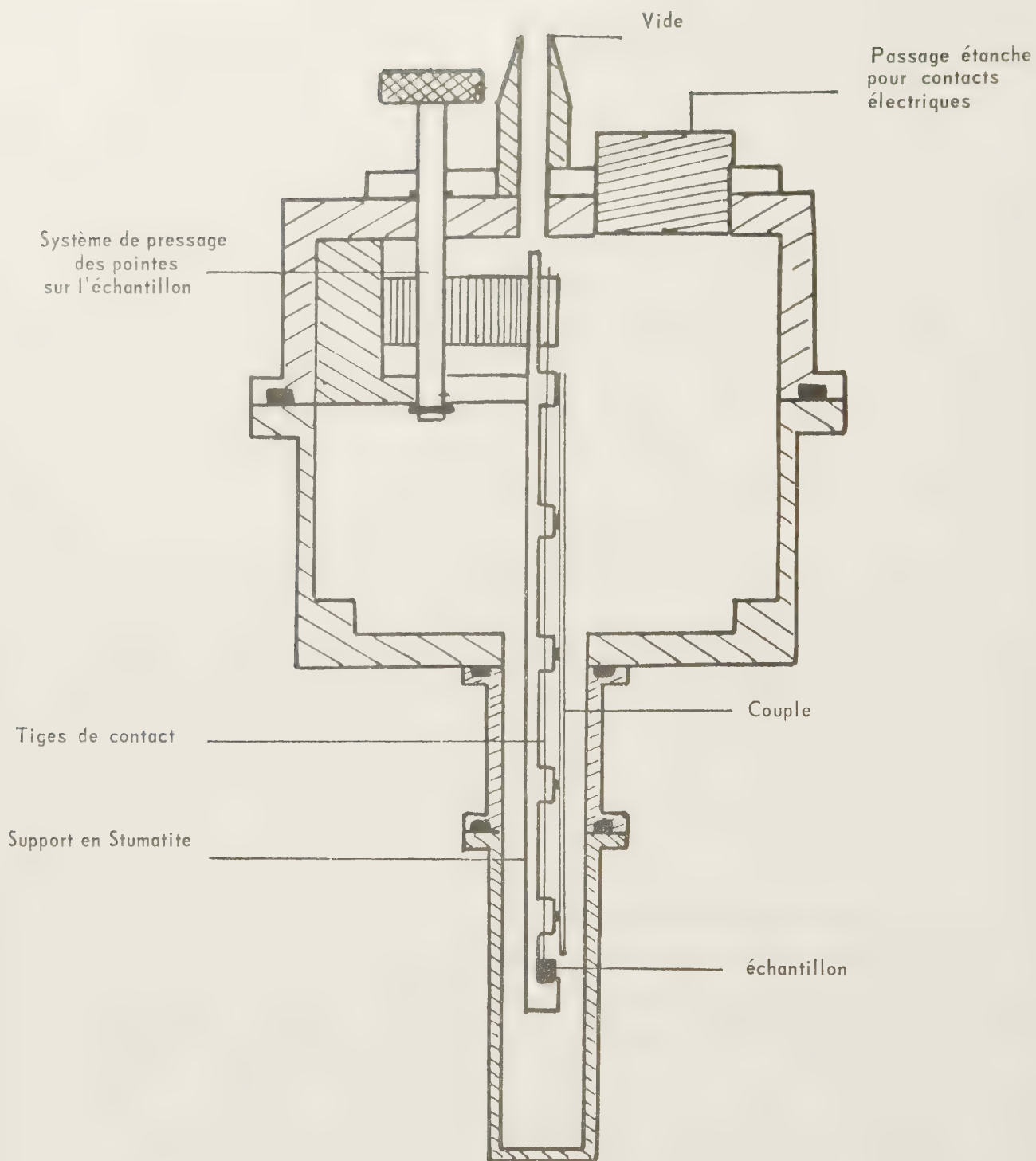


Fig. 3.- Cellule de conductivité pour échantillons pastillés -

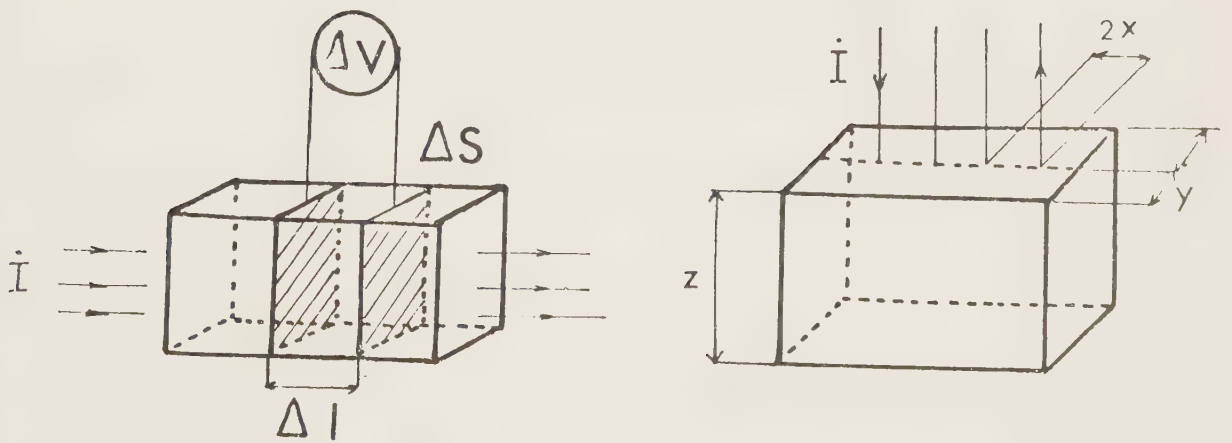
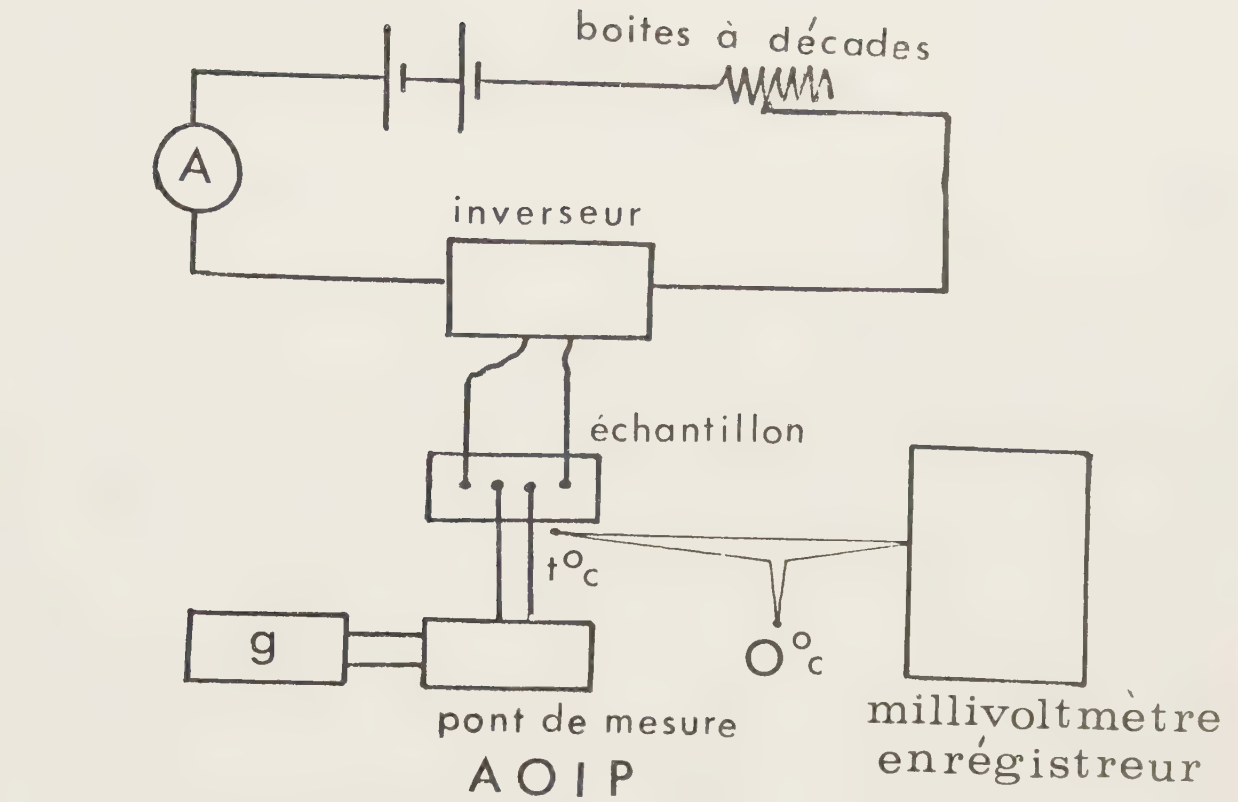


Fig. 4.- Montage électrique pour les mesures de conductivité sur poudres -

d'un thermocouple nickel - nickel allié. Elle est enregistrée à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur graphique à multi sensibilités. Ceci permet d'effectuer des paliers de température constante, d'y faire varier I et de l'inverser. Les mesures de conductivité sont effectuées dans une gamme de température allant de -196°C à 400°C .

C - Cas des monocristaux -

Dans ce cas, suivant que le monocristal est de type semi-conducteur ou métallique, nous employons le montage du pont de WHEATSTONE ou celui du pont double de THOMSON. La cellule employée est celle représentée à la figure 5. Les dimensions géométriques du cristal sont mesurées au palmer ou au microscope à vernier, les contacts électriques sont effectués grâce à des fils d'or collés sur le cristal au moyen d'une peinture à l'argent. Cette cellule a été conçue et réalisée par nos soins.

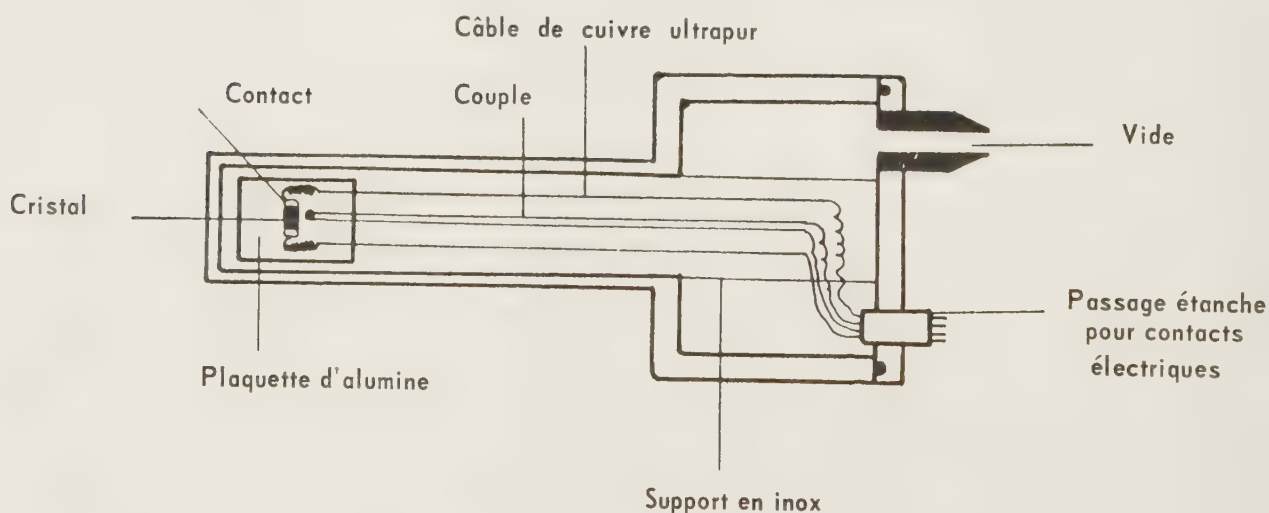


Fig. 5.- Cellule de conductivité pour monocristaux -

Les phases Mo Se_2 et Mo Te_2 , dont la structure fort simple est du type molybdénite, ont fait l'objet d'un grand nombre de déterminations physiques. Elles ont en particulier été soumises à de nombreuses mesures de conductivité (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Or ces mesures se singularisent par une grande dispersion des résultats obtenus. Cette grande diversité de valeurs annoncées, alors que les mesures étaient réalisées dans les mêmes conditions nous a semblé pouvoir s'expliquer notamment par des compositions différentes des produits utilisés.

Nous nous sommes attaché à étudier de façon systématique la stoechiométrie de Mo Se_2 et Mo Te_2 .

I - Obtention d'échantillons non stœchiométriques.

A - Cas du diséléniure Mo Se_2 -

Le diséléniure Mo Se_2 se forme ainsi que nous l'avons vu (chapitre I), par union directe des éléments. Nous avons constaté que la mise en œuvre de quantités de sélénium supérieures à celles prévues par les rapports stœchiométriques, mène de façon constante à Mo Se_2 . Ce fait, déjà signalé par MORETTE dans le cas de Mo Te_2 (10, 11), a l'avantage de permettre

la préparation d'un séléniure stoechiométrique : il suffit pour l'isoler de sublimer dans un 2ème temps l'excès de sélénium par chauffage sous vide à 400 ° C, température à laquelle, nous le verrons (chapitre III), Mo Se_2 est parfaitement stable.

Nous avons alors cherché à mettre en évidence une non stoechiométrie formelle avec déficit en sélénium : dans ce but, nous avons réalisé une étude systématique du binaire molybdène-sélénium à différentes températures.

Nous avons procédé à la fois par dégradation thermique très lente de Mo Se_2 et par chauffage de très nombreux mélanges molybdène-sélénium en proportions variables et rigoureusement calculées.

Les expériences ont été faites aux températures suivantes : 800, 900, 1 000, 1 150, 1 180, 1 200 et 1 250 ° C. Dans le cas du chauffage de mélanges molybdène-sélénium, la durée de chauffe a été de 21 jours. Ensuite, tous les échantillons ont été trempés à l'eau glacée. La masse obtenue est alors broyée et soumise à un ou plusieurs nouveaux cycles de chauffage et de trempé. Pour chaque série d'expériences, à chacune des températures indiquées, les produits de réaction ont été étudiés par voie radiocristallographique et densitométrique.

1 - A 800 ° C .

L'examen des produits de réaction indique la formation de la phase hexagonale Mo Se_2 pour tout un domaine de compositions allant du rapport stoechiométrique jusqu'à $\text{Mo Se}_{1,93}$. Pour chaque opération, les proportions de molybdène et de sélénium, connues au départ par pesées, ont été vérifiées à l'arrivée par dosages chimiques. Pour des mélanges réactionnels moins riches en sélénium que $\text{Mo Se}_{1,93}$, le spectre du molybdène métallique apparaît aux côtés de celui de la phase non-stœchiométrique. De Mo Se_2 à cette valeur, la densité suit une première loi de variation linéaire, au-delà elle en suit une seconde par laquelle elle remonte vers 10,30, valeur de la densité du molybdène. La cassure se situe à 1,93 (figure 6).

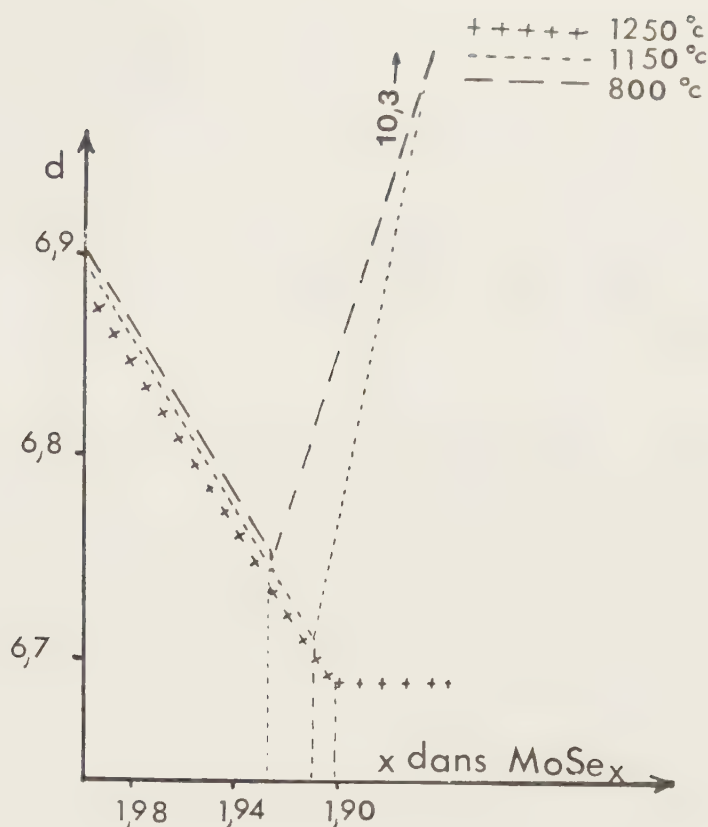


Fig. 6.- Courbes représentatives de la non stœchiométrie de Mo Se₂ à différentes températures -

L'isotherme 800 ° C est le premier que nous ayons étudié car ce n'est qu'à partir de cette température que l'union directe du molybdène et du sélénium conduit à un produit de réaction bien cristallisé.

2 - A 900, 1000, et 1150 ° C .

Pour ces températures, les résultats obtenus sont en tous points comparables à ceux que nous venons de rapporter pour l'isotherme 800 ° C. Toutefois, la zone de non stœchiométrie observée pour Mo Se₂ s'élargit, la limite passant à Mo Se_{1,91} à 1150 ° C. La phase non stœchiométrique Mo Se₂ est encore la seule qui se manifeste dans le système. En deçà de la composition Mo Se_{1,91}, il apparaît du molybdène métallique non combiné.

3 - Au-delà de 1150°

On retrouve pour Mo Se_2 un domaine de non stoechiométrie, mais il apparaît en plus du côté pauvre en sélénium un domaine biphasé mettant en cause non plus le molybdène métallique, mais une nouvelle phase dont la caractérisation et l'étude feront l'objet du chapitre III. A 1250° C, le domaine de non stoechiométrie de la phase hexagonale Mo Se_2 s'étend jusqu'à $\text{Mo Se}_{1,90}$.

Par dégradation sous vide de Mo Se_2 , OPALOVSKI et FEDOROV (12,13) n'avaient pas observé de domaine de non stoechiométrie. Toutefois, les expériences de ces auteurs étaient menées très rapidement. En reprenant la dégradation thermique de Mo Se_2 sous vide pendant de très longues durées (de l'ordre de 90 jours) et aux températures déjà mentionnées, nous avons retrouvé les mêmes limites pour la phase hexagonale Mo Se_2 .

B - Cas du ditellure Mo Te_2 -

Nous avons mené l'étude de façon tout à fait analogue. Le ditellure Mo Te_2 commence à se décomposer sous vide à 660° C, c'est pourquoi le premier isotherme étudié se situe à cette température.

A 660° C nous avons observé pour la phase hexagonale Mo Te_2 un domaine d'existence allant de la composition stoechiométrique jusqu'à $\text{Mo Te}_{1,88}$. En deçà de cette limite un domaine biphasé se manifeste. Aux côtés du tellure de composition $\text{Mo Te}_{1,88}$ existe une phase nouvelle dont nous ferons l'étude au chapitre III.

Aux températures de 800, 900 puis 1000° C, les mêmes phases se retrouvent; $\text{Mo Te}_2\beta$, monoclinique, se substitue évidemment à la forme molybdénite au-delà de 900° C. Les limites des domaines d'homogénéité varient et appellent quelques remarques :

— en premier lieu, il est impossible d'obtenir dans les conditions décrites, un ditellure MoTe_2 stoechiométrique à une température supérieure à 660°C . Les teneurs maximales en tellure obtenues correspondent aux formules limites $\text{MoTe}_{1,97}$ à 800°C , $\text{MoTe}_{1,96}$ à 900°C et $\text{MoTe}_{1,95}$ à 1000°C . Ces formules limites sont établies en débarrassant les échantillons de l'excès de tellure non combiné, par sublimation sous vide à 430°C , température à laquelle MoTe_2 est stable et ne perd pas lui-même du tellure. Il s'agit par ailleurs d'échantillons qui ont été brutalement trempés à l'eau glacée. Tout échantillon refroidi lentement conduit évidemment à MoTe_2 stoechiométrique.

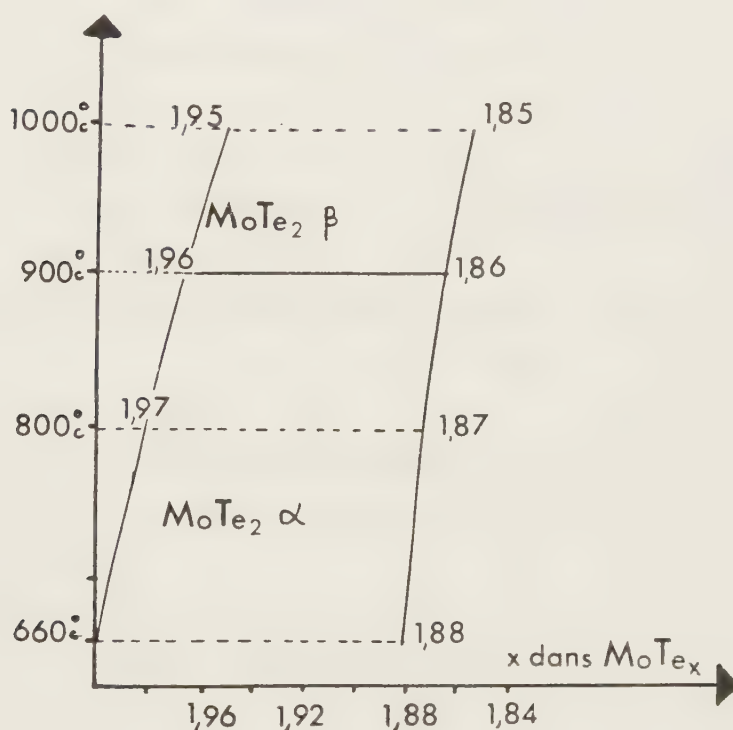


Fig. 7.- Domaine d'existence de MoTe_2 non stoechiométrique -

— le fait d'utiliser $\text{MoTe}_2\beta$ au-delà de 900°C au lieu de la forme hexagonale n'introduit pas de discontinuité dans le phénomène observé (fig.7). Cela traduit la grande analogie des deux types d'édifices, analogie que nous avons fait apparaître en termes structuraux au chapitre I, mais qui

se manifeste ici dans un contexte énergétique. La perte de tellure par l'un ou l'autre édifice nécessite des apports d'énergie régis par une loi analogue.

- Comme dans le cas du binaire molybdène-sélénium, la dégradation thermique de Mo Te_2 menée sous vide aux différentes températures permet de retrouver les résultats précédents. Toutefois, les limites de domaines sont plus difficiles à établir, le chauffage et le refroidissement progressifs déplaçant légèrement les limites de phases par rapport aux trempes effectuées. Le même fait a été également constaté dans le cas de Mo Se_2 .

II - Nature des défauts responsables de la non-stoechiométrie.

Deux hypothèses peuvent être valablement formulées au sujet de la nature des défauts responsables de la non stoechiométrie de Mo Se_2 ou Mo Te_2 :

- excès de molybdène en position interstitielle, ce qui impliquerait une formule du type $\text{Mo}_{1+x} \text{Se}_2$ ou $\text{Mo}_{1+x} \text{Te}_2$.
- création de lacunes de chalcogène dans les réseaux de Mo Se_2 ou Mo Te_2 , ce qui serait illustré par une formule du type $\text{Mo Se}_{2-\varepsilon}$ ou $\text{Mo Te}_{2-\varepsilon'}$.

Les deux hypothèses se réfèrent à un déficit "chimique" en sélénium ou tellure par rapport à la formulation stoechiométrique Mo X_2 . Nous voulons dire par là qu'une analyse chimique conduit à un rapport Se/Mo ou Te/Mo inférieur à 2.

Il faut noter que la première hypothèse semble à priori la plus vraisemblable si l'on se place dans un contexte structural : en effet, la structure molybdénite est très proche du type Cd I_2 , lequel admet volontiers une occupation de sites interstitiels pour le métal. BENARD et JEANNIN ont par exemple établi que la non stoechiométrie de Ti S_2 répond au schéma $\text{Ti}_{1+x} \text{S}_2$ (23).

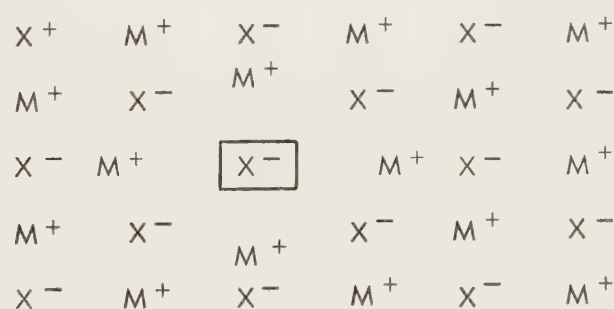
Cependant, le fait que les formes non stoechiométriques peuvent être mises en évidence par dégradation thermique avec départ du chalcogène milite en faveur de la seconde hypothèse.

Pour lever l'ambiguïté et déterminer la nature des défauts, nous avons conjugué une étude densitométrique fine à une détermination précise des variations des paramètres de la maille cristalline.

1 - Variation des paramètres en fonction de la composition.

Les études ont été réalisées à la chambre Guinier-de Wolff. Elles n'ont pas permis d'observer de variation significative du paramètre a de la maille hexagonale de type molybdénite. Par contre, on observe une légère augmentation du paramètre c . Les figures 8 et 9 rendent compte respectivement des variations constatées pour une série d'échantillons Mo Se_x ($1,9 \leq x \leq 2$) préparés à 1250°C et pour une série d'échantillons Mo Te_x ($1,88 \leq x \leq 2$) préparés à 660°C durant 2 mois.

On sait qu'une augmentation de volume est souvent liée à la création dans un réseau de sites lacunaires (24). Par exemple, dans un réseau tel que :



la création d'une vacance aura comme corollaire une répulsion entre les voisins M^+ de cette lacune. Ces voisins étaient au contraire attirés par l'ion X^- lorsqu'il était présent. Cependant, cette explication, valable dans un réseau ionique, ne saurait être mise en avant pour rendre compte de la présence de lacunes dans des édifices tels que Mo Se_2 ou Mo Te_2 pour lesquels une contribution covalente est certainement importante.



Fig. 8.- Variation du paramètre c pour Mo Se_x ($2 \leq x \leq 1,90$) -



Fig. 9.- Variation du paramètre c pour Mo Te_x ($2 \leq x \leq 1,875$)

L'intérêt de l'étude de paramètres réside plutôt dans le calcul précis de la densité théorique qui est rendu possible puisque l'on sait par ailleurs (15, 16) qu'il y a 2 motifs par maille élémentaire.

2 - Mesures de densité.

Elles sont réalisées en fonction de la poussée reçue d'un fluide par l'échantillon selon la méthode mise au point par HAGENMULLER, POUCHARD et RABARDEL (19).

Nous avons comparé pour chaque série d'échantillons (MoSe_x avec $1,9 \leq x \leq 2$ et MoTe_x avec $1,88 \leq x \leq 2$) les valeurs expérimentales obtenues avec les variations qu'entraîneraient d'une part les lacunes de sélénium ou tellure, et d'autre part du molybdène interstitiel. Ainsi que le montrent les figures 10 et 11, l'accord est à chaque fois bon avec l'hypothèse de lacunes de sélénium ou de tellure.

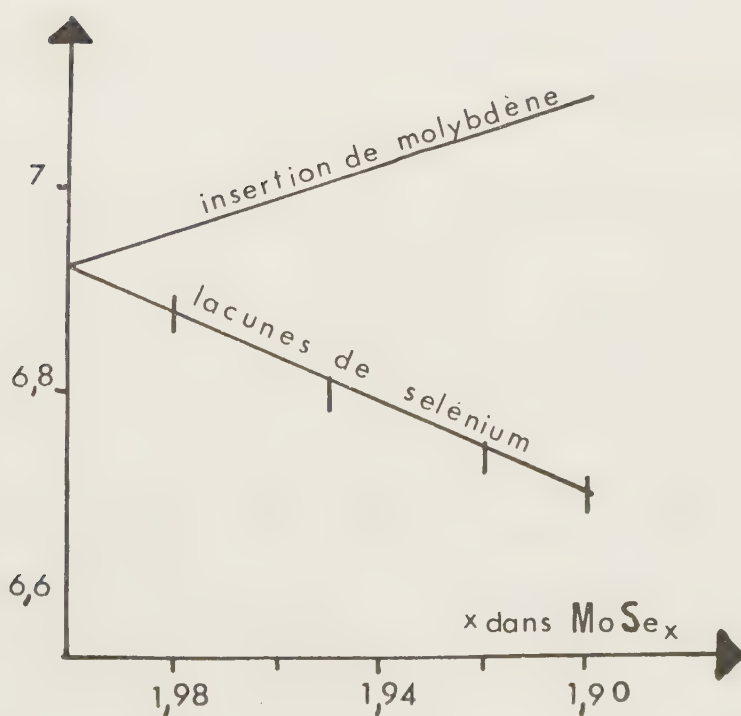


Fig. 10.-

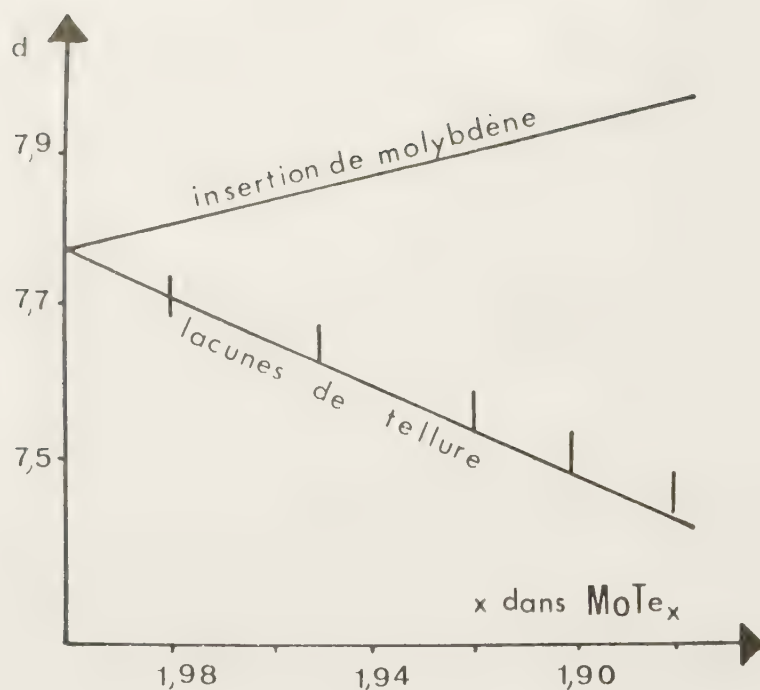


Fig. 11.-

III - Conséquences physiques du schéma proposé -

Des mesures physiques ont alors été effectuées pour vérifier les conséquences du schéma $\text{MoSe}_{2-\epsilon}$ et $\text{MoTe}_{2-\epsilon'}$, révélé par l'étude précédente.

En effet, les lacunes de sélénium ou de tellure détermineraient soit l'apparition du molybdène II ou III, soit la présence de lacunes chargées.

Nous avons en premier lieu réalisé des mesures magnétiques par la méthode classique de Gouy Pascal dans un gradient de champ de 10.000 oersteds. Les déterminations des susceptibilités magnétiques massiques K , montrent que les échantillons $\text{MoSe}_{2-\epsilon}$ et $\text{MoTe}_{2-\epsilon'}$, sont tous diamagnétiques. Pour les formules stœchiométriques de MoSe_2 et MoTe_2 , nous avons trouvé respectivement $\chi = -1,41 \cdot 10^{-7}$ unités cgs et $\chi = -0,71 \cdot 10^{-7}$ unités cgs. Le tableau I présente les valeurs obtenues sur divers échantillons.

Mo Se _x	χ (en cgs)	Mo Te _x	χ (en cgs)
x = 2	- 1,41. 10 ⁻⁷	x = 2	- 0,71. 10 ⁻⁷
x = 1,95	- 1,17. 10 ⁻⁷	x = 1,95	- 0,59. 10 ⁻⁷
x = 1,90	- 0,138. 10 ⁻⁷	x = 1,90	- 0,47. 10 ⁻⁷
x = 1,88	- 0,364. 10 ⁻⁷	x = 1,85	- 0,40. 10 ⁻⁷

- TABLEAU I -

Par ailleurs, les mesures d'effet Hall mettent en évidence des porteurs chargés négativement.

La conservation dans tout le domaine non stoechiométrique du diamagnétisme de MoSe₂ et de MoTe₂, le signe négatif du coefficient de Hall ne laissent aucun doute sur la présence de lacunes chargées.

Le départ de sélénium ou de tellure par dégradation thermique peut être illustré par le schéma général :



Ces électrons piégés sont à l'origine des importantes modifications constatées dans les propriétés électriques.

Nous avons fait deux types de mesures électriques :

- des séries de mesures à une température donnée sur divers échantillons de composition différente ;
- des mesures en fonction de la température pour un échantillon donné, afin de déterminer l'énergie d'activation par la pente de la courbe $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

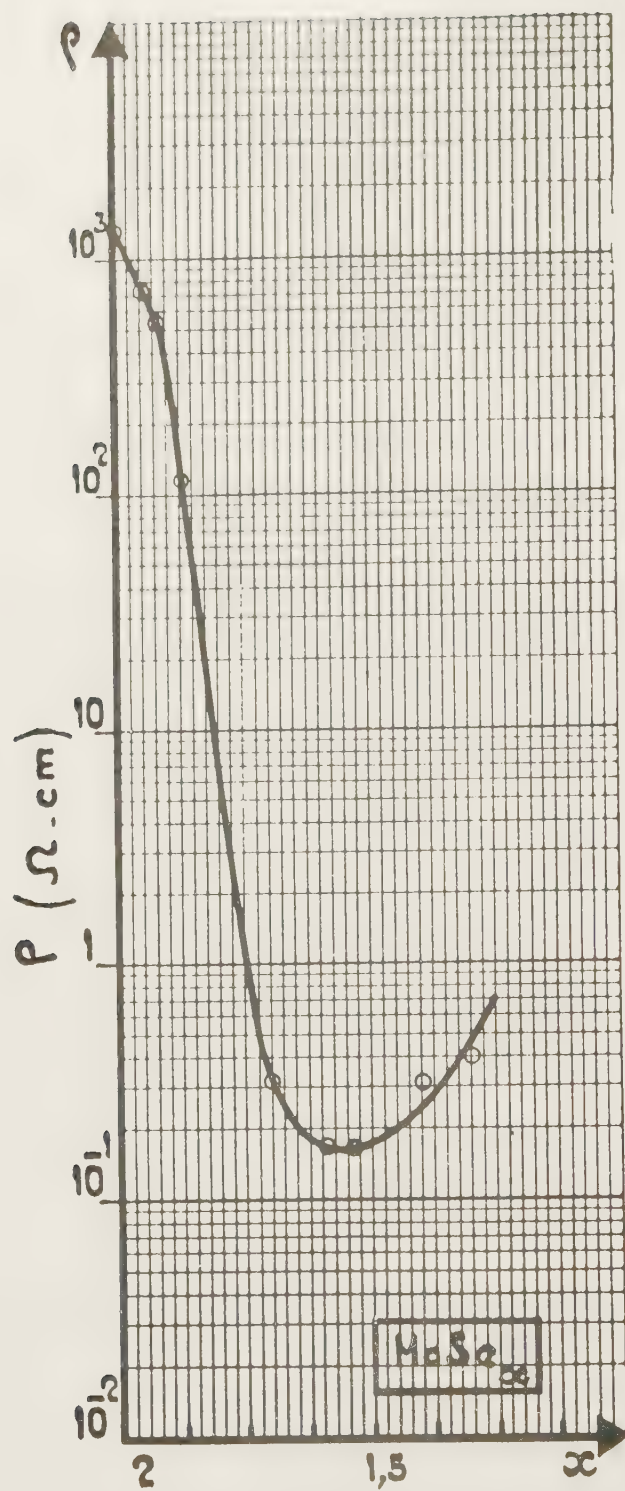


Fig. 12.- $\rho = f(x)$ pour MoSe_x (isotherme 1250°C) .

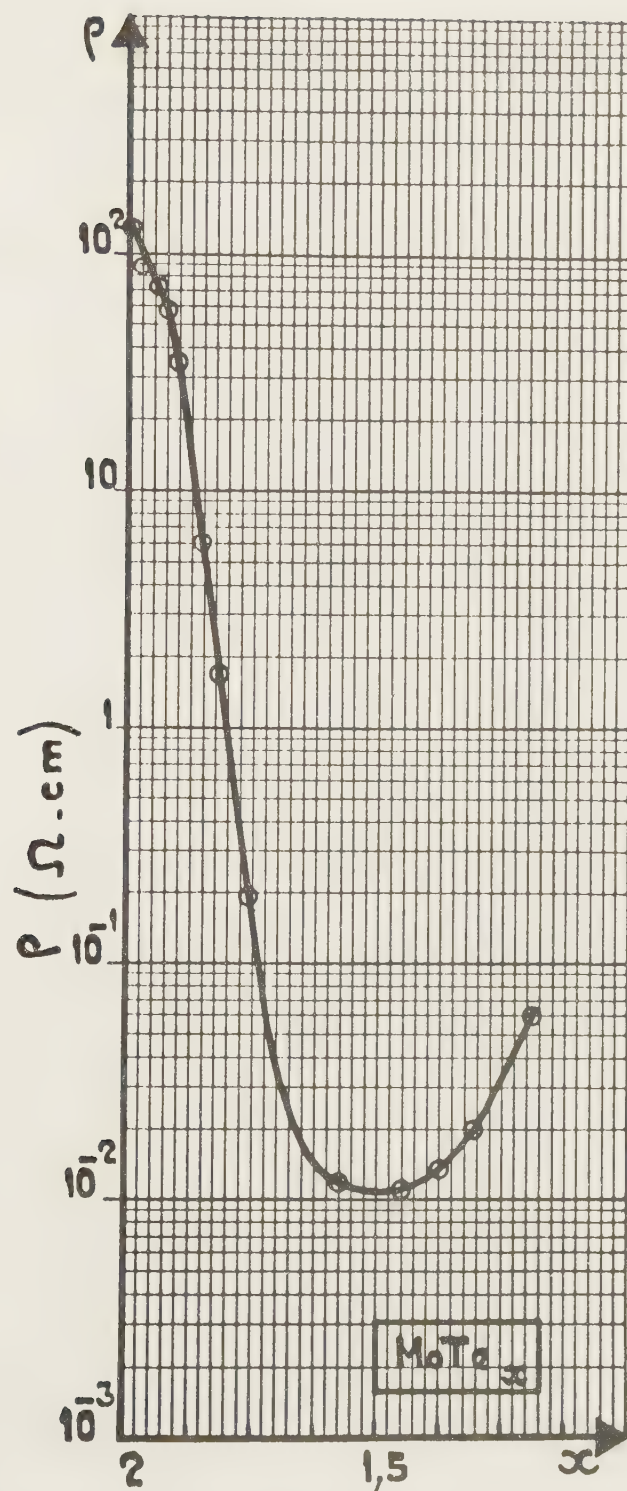


Fig. 13.- $\rho = f(x)$ pour MoTe_x (isotherme 660°C) -

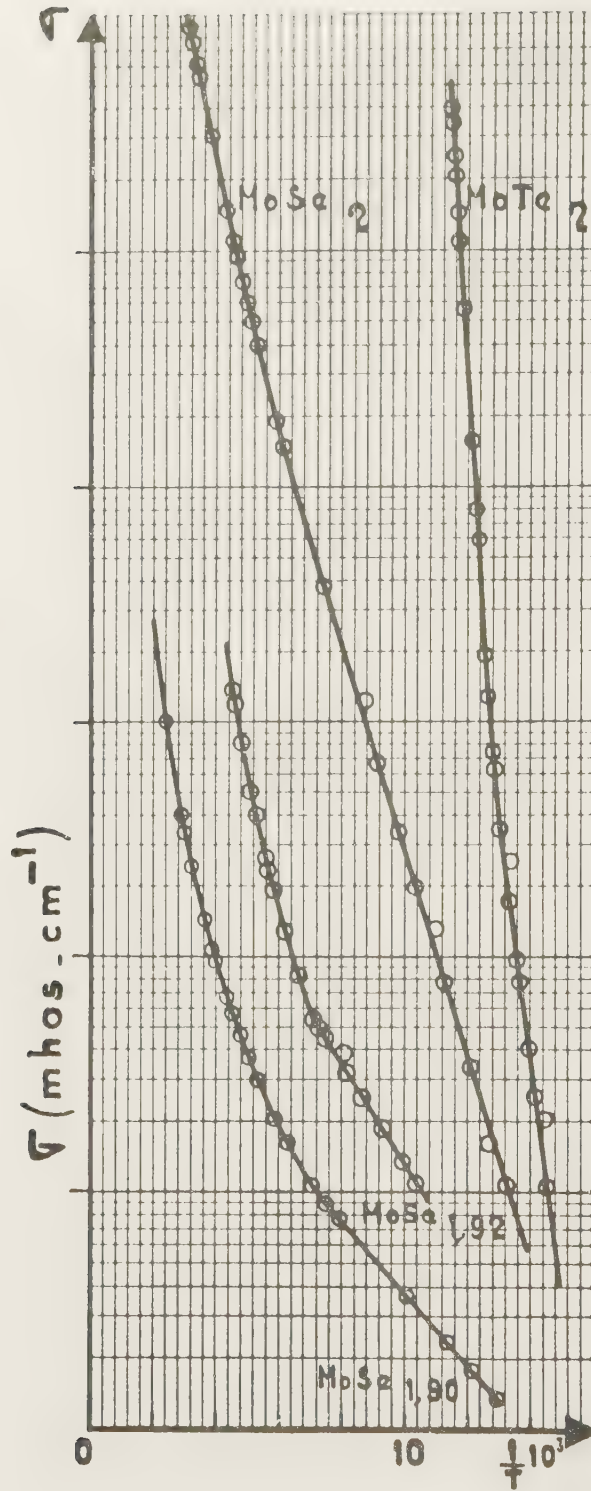


Fig. 14.- $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ pour différents échantillons -

Les mesures ont été faites sur monocristaux chaque fois qu'il a été possible d'en obtenir (ceci est le cas pour MoSe_2 , MoTe_2 stœchiométrique) et sur barreaux frittés. La structure graphitoïde de MoSe_2 et MoTe_2 se prête fort bien au frittage. En opérant à 650°C pour $\text{MoTe}_{2-\epsilon}$ et à 1250°C pour $\text{MoSe}_{2-\epsilon}$ sous pression de $4,2 \text{ tonnes/cm}^2$, nous avons obtenu des barreaux qui ont donné des résultats très reproductibles. Leur densité atteignait 85 % de la densité théorique.

Les figures 12 et 13 représentent les variations de résistivité à 300°K en fonction de x d'une part, dans une série d'échantillons MoSe_x préparés à 1250°C , et d'autre part dans une série d'échantillons MoTe_x préparés à 660°C . On constate une brutale chute de résistivité dès que l'on quitte les phases non stoechiométriques pour pénétrer dans le domaine biphasé. Ces courbes, d'intérêt purement qualitatif, ont cependant le mérite de permettre de retrouver les limites des domaines non stoechiométriques.

Les études en fonction de la température ont été réalisées pour un grand nombre d'échantillons : la figure 14 rend compte des courbes relatives à MoSe_2 , $\text{MoSe}_{1,90}$ et $\text{MoSe}_{1,92}$. L'exploitation de ces courbes peut se faire par référence aux conceptions récentes de la conductivité dans les édifices lacunaires et en particulier en se basant sur les données de CHEMLA et BENIERES (25). On peut reconnaître sur les courbes deux parties sensiblement rectilignes correspondant, l'une au domaine intrinsèque, l'autre au domaine extrinsèque.

Le domaine intrinsèque, qui apparaît aux températures les plus élevées, se rapporte au comportement propre du réseau, perturbé par la présence du défaut. Aucun renseignement quantitatif ne saurait en être déduit.

Le domaine extrinsèque, à basse température, est relatif à l'effet de lacune. Il permet de remonter à la position du niveau permis introduit dans la bande interdite.

Ces études conduisent aux conclusions suivantes :

- La variation de la résistivité constamment décroissante quand la température croît pour tout échantillon appartenant aux domaines $\text{MoSe}_{2-\varepsilon}$ ou $\text{MoTe}_{2-\varepsilon}$, indique un comportement semi conducteur classique de type n entre 80 et 450 °K, ce qui confirme l'absence d'électrons libres. Les porteurs sont bien piégés sur les lacunes de tellure ou de sélénium.
- Les énergies d'activation thermique, mesurées sur huit échantillons de $\text{MoSe}_{2-\varepsilon}$ et $\text{MoTe}_{2-\varepsilon}$, sont rapportées dans le tableau II. Ces énergies diminuent normalement avec ε ou ε' croissant.
- Pour les composés stoechiométriques MoTe_2 et MoSe_2 , nous avons trouvé un comportement de semi-conducteur intrinsèque avec, pour les bandes interdites, des largeurs mesurées en énergies de 0,25 et 0,18 eV. Ces valeurs sont en assez bon accord avec celles avancées par LEPETIT et BRIXNER (1, 2, 5).
- La formation des lacunes chargées par défaut de sélénium ou de tellure provoque dans MoSe_2 et MoTe_2 l'apparition de niveaux permis dans la bande interdite. Pour exemple, la structure de bande de $\text{MoSe}_{1,92}$ se présente de la façon indiquée par la figure 15 : un niveau donneur d'électron se situe à 0,085 eV au-dessous de la bande de conduction.

Le séléniure MoSe_2 et le tellure MoTe_2 sont donc susceptibles de présenter des formes non stoechiométriques. L'ampleur du phénomène dépend étroitement des conditions thermiques d'élaboration des échantillons. Les défauts responsables de la non stoechiométrie sont des lacunes en chalcogène. Il en résulte une modification considérable des propriétés électriques des échantillons.

Mo Se _x	E _g (en eV)	Mo Te _x	E _g (en eV)
x = 2	0,18	x = 2	0,25
x = 1,97	0,16	x = 1,97	0,16
x = 1,92	0,085	x = 1,95	0,132
x = 1,90	0,06	x = 1,90	0,128

- TABLEAU II -

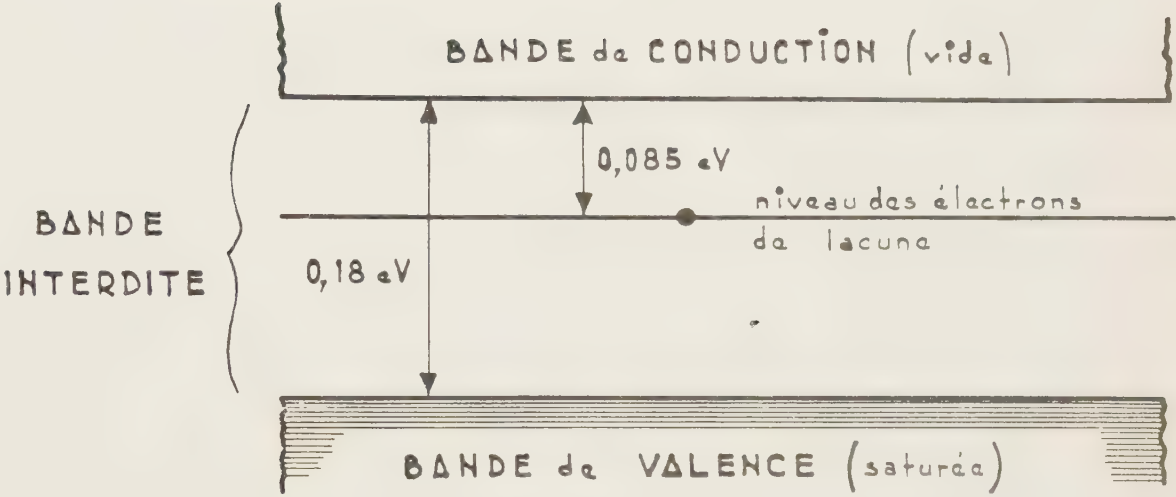


Fig. 15.- Structure de bande pour Mo Se_{1,92} -

L'étude des systèmes binaires molybdène sélénium et molybdène tellure montre que les domaines $\text{MoSe}_{2-\varepsilon}$ au-dessus de 1250°C et $\text{MoTe}_{2-\varepsilon}$ au-dessus de 660°C se prolongent par un domaine biphasé du côté des faibles teneurs en chalcogène.

Ce domaine biphasé se compose de la phase non stoechiométrique MoX_2 la plus pauvre en chalcogène, stable à la température choisie pour l'étude isotherme, et d'une autre phase molybdène sélénium ou molybdène tellure.

Cette deuxième phase pourrait être Mo_2Se_3 signalé par WENDEHORST (9) ou Mo_2Te_3 de MORETTE. Cependant, OPALOVSKI et FEDOROV (12, 13) procédant par dégradations thermiques sous vide de MoSe_2 et MoTe_2 n'ont pas retrouvé Mo_2Se_3 et Mo_2Te_3 , mais concluent au contraire à la formation de phases Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 ayant des domaines respectivement compris entre $\text{MoSe}_{1,30}$ et $\text{MoSe}_{1,46}$ d'une part, $\text{MoTe}_{1,33}$ et $\text{MoTe}_{1,45}$ d'autre part.

Cette incertitude devait nous déterminer à poursuivre notre étude des binaires molybdène-sélénium et molybdène-tellure et à l'étendre à tout le domaine MoSe_x ou MoTe_x ($0 \leq x \leq 2$).

I - Systèmes Mo Se_x et Mo Te_x .

Nous avons suivi par voie radiocristallographique et densitométrie l'évolution des produits de réaction directe molybdène-sélénium et molybdène-tellure. Plusieurs séries d'expériences ont été menées à diverses températures. Les produits de réaction sont dans tous les cas trempés dans l'eau glacée.

A - Binaire molybdène - sélénium -

Nous avons vu que jusqu'à 1150°C , l'union directe des éléments ne conduit qu'à Mo Se_2 . A 1180°C se manifeste une nouvelle phase. A 1250°C la formation de cette phase est rapide. Une bonne cristallisation alliée à cette plus grande vitesse de formation nous ont fait choisir d'étudier cet isotherme 1250°C .

A cette température Mo Se_2 est stable jusqu'à la composition $\text{Mo Se}_{1,90}$. Un domaine biphasé intervient ensuite pour des compositions Mo Se_x avec $1,90 < x < 1,45$. La nouvelle phase existe seule entre les compositions $\text{Mo Se}_{1,45}$ et $\text{Mo Se}_{1,27}$. En-deçà de cette dernière composition, le molybdène se manifeste, excluant ainsi la possibilité de formation d'une autre combinaison moins riche en sélénium. Dans ce deuxième domaine biphasé, l'extrapolation à $x = 0$ de la droite des densités conduit d'ailleurs à la valeur 10,30, densité du molybdène. La figure 16 donne la variation $d = f(x)$ dans Mo Se_x pour l'isotherme 1250°C cependant que la figure 17 rend compte de la succession des phases observées. Les limites de phases résultent de l'étude densitométrique.

Le tableau III donne le spectre Debye-Scherrer de la phase nouvelle pour la composition $\text{Mo Se}_{1,33}$ (Mo_3Se_4).

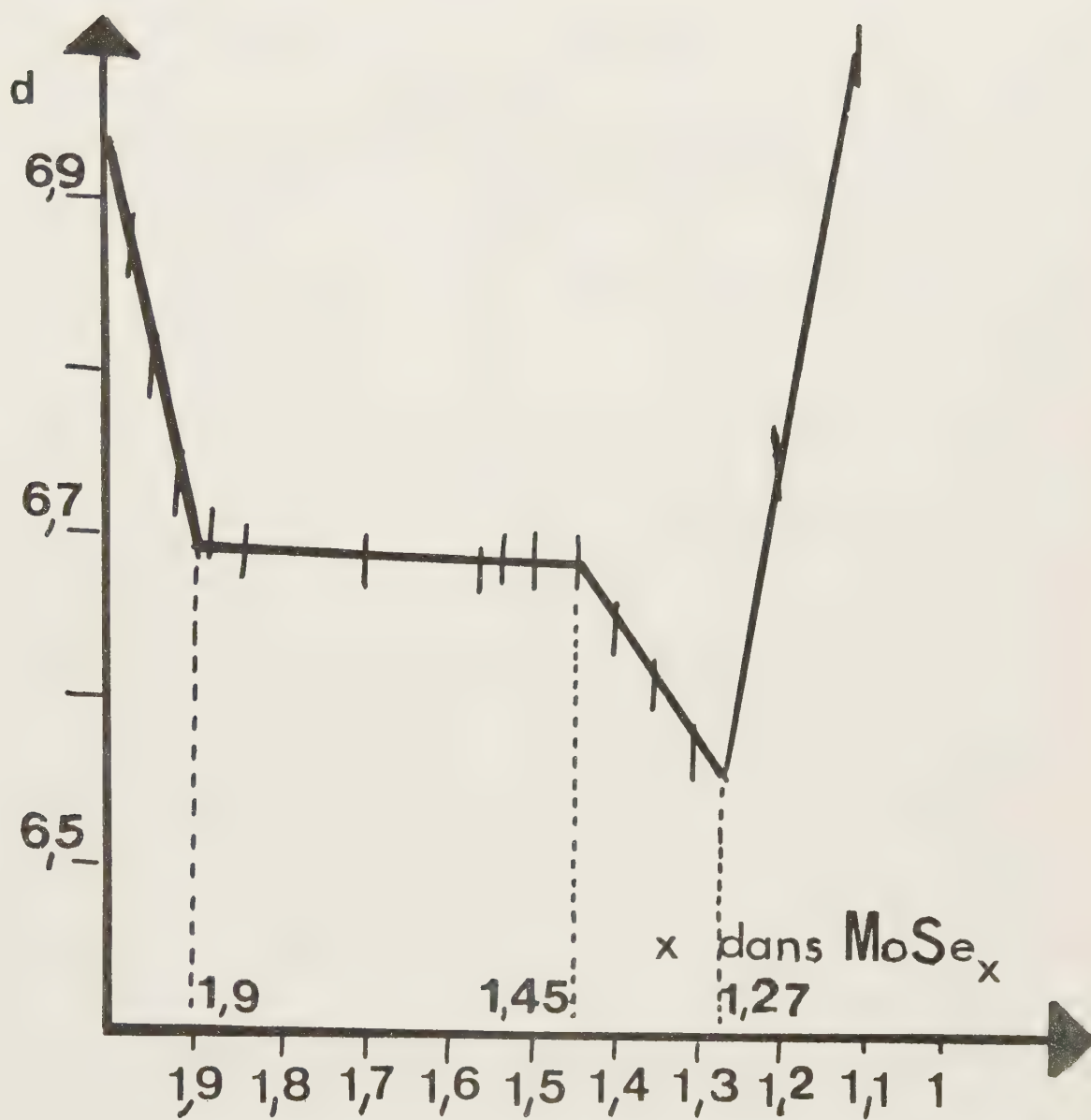


Fig. 16.- $d = f(x)$ pour MoSe_x (isotherme 1250°C) -

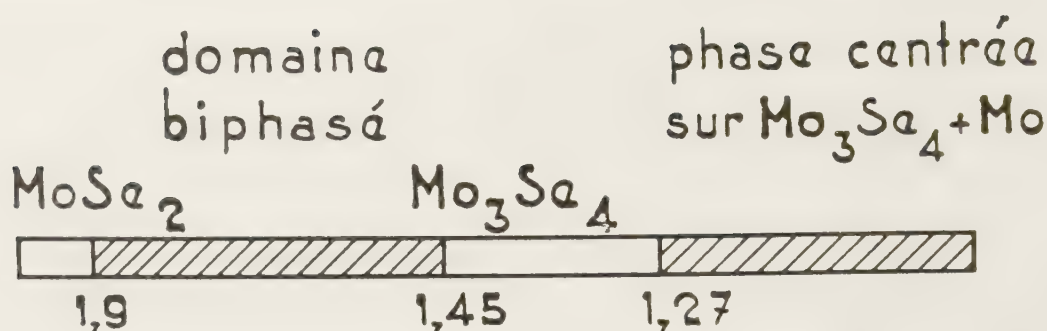


Fig. 17.- Différents domaines d'existence pour MoSe_x (isotherme 1250°C) -

B - Binaire molybdène - tellure -

Dès 660°C , premier isotherme étudié, une deuxième phase molybdène-tellure se manifeste entre les compositions $\text{MoTe}_{1,46}$ et $\text{MoTe}_{1,17}$. Le domaine biphasé s'étend de $\text{MoTe}_{1,88}$ à $\text{MoTe}_{1,46}$. Pour des compositions moins riches en tellure que la composition $\text{MoTe}_{1,17}$, le molybdène coexiste avec la deuxième phase. Lorsque la température croît, le domaine biphasé se restreint, la deuxième phase atteignant les limites $\text{MoTe}_{1,49}$ à 800°C , $\text{MoTe}_{1,52}$ à 900°C et $\text{MoTe}_{1,55}$ à 1000°C . Parallèlement, vers les faibles teneurs en tellure, les limites sont $\text{MoTe}_{1,21}$ à 800°C , $\text{MoTe}_{1,22}$ à 900°C , $\text{MoTe}_{1,25}$ à 1000°C .

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure 18 cependant que la figure 19 rend compte de la variation $d = f(x)$ pour l'isotherme 660°C .

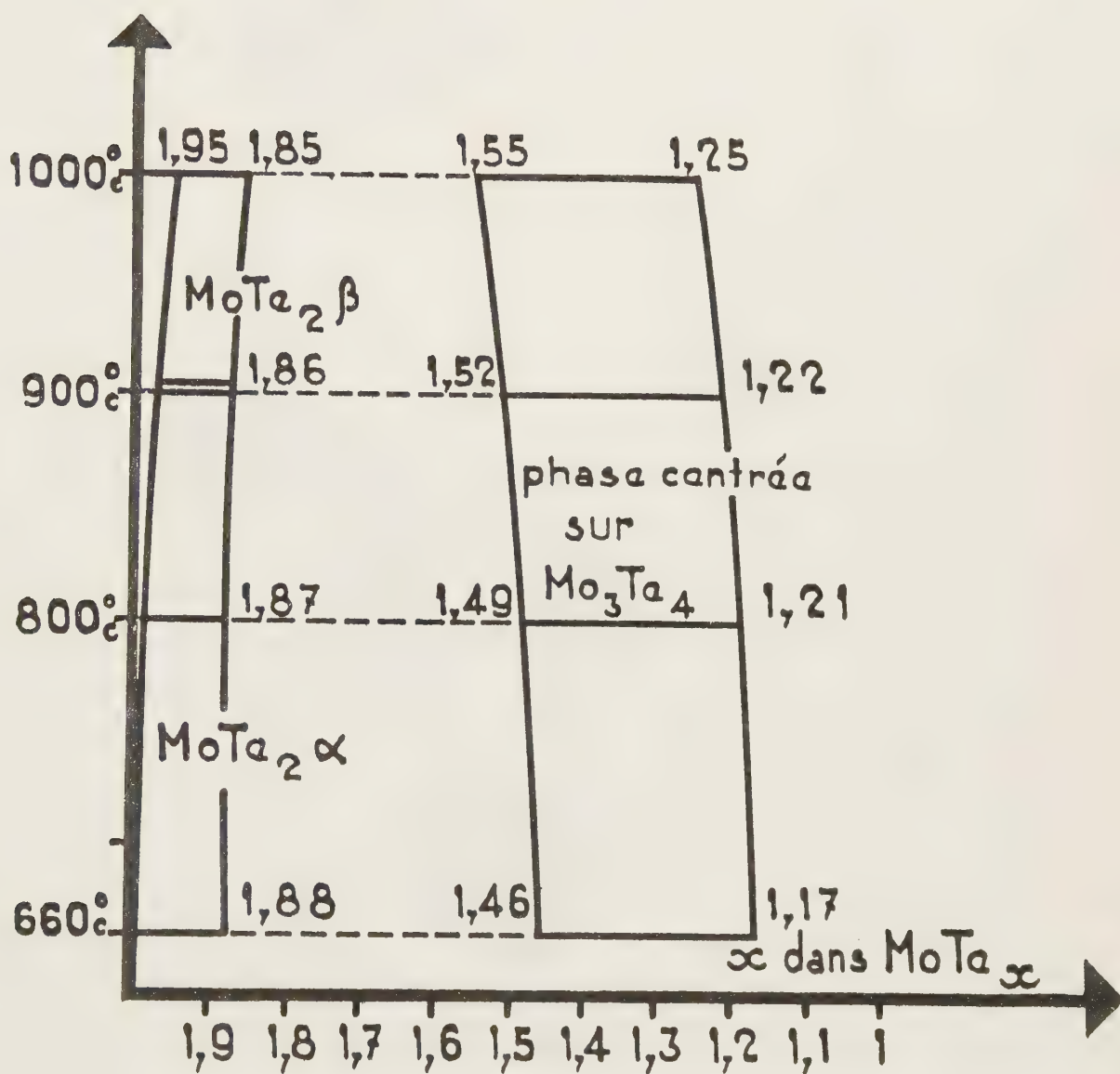


Fig. 18. - isotherme de 660°C à 1000°C pour MoTe_x -

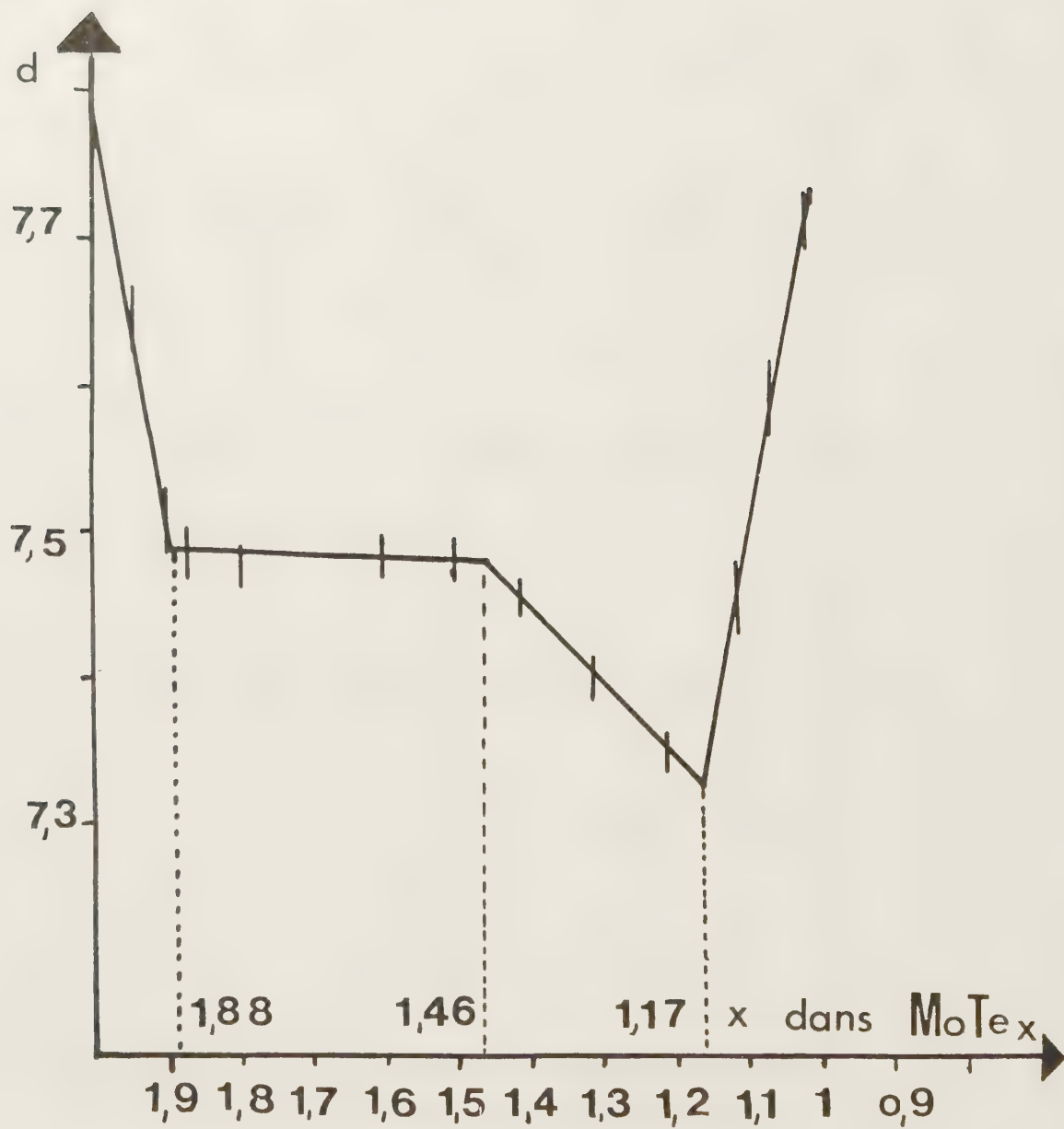


Fig. 19.- $d = f(x)$ pour MoTe_x (isotherme 660°C) -



CLICHE A - Cristaux de Mo_3Te_4
Grandissement de 125

Notre diagramme permet de retrouver la composition Mo_2Te_3 ou $\text{MoTe}_{1,50}$ annoncée par MORETTE (10, 11) par dégradation sous vide de MoTe_2 à 860°C (fig. 19).

Le spectre X de la deuxième phase, pour la composition Mo_3Te_4 est donné dans le tableau IV.

II - Obtention de monocristaux - mailles cristallines de Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 .

Le domaine d'existence de la deuxième phase est étendu, aussi bien dans le cas du système Mo-Se que dans le cas du binaire Mo-Te.

Les études ont porté jusqu'ici sur des échantillons trempés à l'eau glacée.

Il nous a semblé que dans ces domaines étendus observés par trempe, des traitements thermiques appropriés pourraient éventuellement faire apparaître à plus basse température des microdomaines ordonnés. Nous avons alors effectué de longs recuits à diverses températures sur des échantillons ayant des compositions correspondant à des formules simples. Nous avons considéré notamment $\text{MoSe}_{1,33}$ ou Mo_3Se_4 , $\text{MoTe}_{1,20}$ ou Mo_5Te_6 , $\text{MoTe}_{1,25}$ ou Mo_4Te_5 , $\text{MoTe}_{1,33}$ ou Mo_3Te_4 .

Seule l'étude des phases de compositions Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 a été positive : par recuit prolongé à 1200°C et 1050°C respectivement pendant 10 jours, sous pression de brome de très beaux cristaux ont été obtenus. En forme de cubes, ils peuvent atteindre 1,5 à 2 mm de côté (cliché A).

Toutes les autres compositions n'ont mené à aucun résultat intéressant : des cristaux ont été parfois obtenus mais leur analyse a, à chaque fois, conduit à leur attribuer la formule Mo_3Se_4 pour les phases molybdène-sélénium ou Mo_3Te_4 pour les phases molybdène-tellure. Ces monocristaux n'avaient donc pas la même composition que la poudre dont ils étaient issus. La composi-

tion M_3X_4 apparaît d'autre part de ce fait comme une composition privilégiée. Ceci nous a amené à désigner la deuxième phase de chaque système comme "phase centrée sur Mo_3Se_4 " ou "phase centrée sur Mo_3Te_4 ".

L'obtention de monocristaux se fait plus facilement sous pression de brome. Il est par ailleurs préférable d'opérer dans de longs tubes de façon à ménager un gradient de température : $1200^\circ C$ à l'extrémité chaude, $1150^\circ C$ à l'extrémité froide. Les monocristaux sont trouvés dans la partie à $1150^\circ C$. Des essais sous pression d'iode n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Disposant de monocristaux, nous avons étudié la structure par voie radio-cristallographique. En se basant uniquement sur les spectres de poudre, OPA-LOVSKI et FEDOROV (12, 13) avaient proposé une maille monoclinique de paramètres :

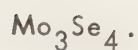
$a = 4,61 \text{ \AA}$, $b = 4,77 \text{ \AA}$, $c = 6,62 \text{ \AA}$ avec $\beta = 93^\circ 09'$ pour Mo_3Se_4
et $a = 4,87 \text{ \AA}$, $b = 5,09 \text{ \AA}$, $c = 7,04 \text{ \AA}$ avec $\beta = 93^\circ 46'$ pour Mo_3Te_4 .

Les résultats que nous avons obtenus sur monocristal sont très différents.

La recherche des éléments de symétrie sur diagramme de Laüé conduit en effet à la reconnaissance pour les deux composés d'une symétrie rhomboédrique groupe de Laüé $\bar{3}$. Les périodes d'identité selon les axes ont été reconnues sur diagrammes de Bragg, de Weissenberg et de précession de Buerger. Après affinage sur spectre de poudre, les paramètres prennent les valeurs suivantes :

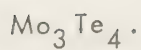
$a = 6,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\alpha = 92^\circ 06' \pm 10'$ pour Mo_3Se_4
et $a = 7,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$\alpha = 92^\circ 12' \pm 10'$ pour Mo_3Te_4 .

Les tableaux III et IV indiquent les distances inter-réticulaires et leurs indexations rhomboédriques et hexagonales.



h k l (rhomb.)	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l (hexagon.)
1 0 0	6,651	6,632	F	1 0 1
1 0 $\bar{1}$	4,766	4,774	ttf	1 1 0
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	3,880	3,875	ttf	0 2 1
1 1 1	3,705	3,701	ttf	0 0 3
2 0 0	3,311	3,316	f ⁺	2 0 2
2 0 $\bar{1}$	3,005	3,009	f	2 1 1
2 1 0	2,928	2,925	fM	1 1 3
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	2,752	2,756	fM	3 0 0
2 1 $\bar{1}$	2,725	2,723	M	1 2 2
2 1 1	2,634	2,631	f	1 0 4
2 0 $\bar{2}$	2,384	2,387	f	2 2 0
2 2 0	2,307	2,304	tf	0 2 4
2 $\bar{1}$ $\bar{2}$	2,250	2,246	MF	3 1 $\bar{1}$
3 0 0	2,215	2,211	f	3 0 3
2 2 1	2,149	2,144	fM	0 1 5
3 0 $\bar{1}$	2,120	2,120	fM	3 1 2
3 1 0	2,079	2,075	f ⁺	2 1 4
3 1 $\bar{1}$	2,008	2,006	F	2 2 3
3 1 1	1,959	1,956	ttf	2 0 5
2 2 $\bar{2}$	1,935	1,937	ttf	0 4 2
3 0 $\bar{2}$	1,868	1,870	f	2 $\bar{5}$ 1
2 2 2	1,856	1,850	f ⁺	0 0 6
$\bar{1}$ $\bar{3}$ 2	1,796	1,804	M	$\bar{2}$ 5 2
3 $\bar{1}$ 2	1,770	1,768	f	4 $\bar{3}$ 4
3 1 2	1,729	1,725	ttf	2 $\bar{1}$ 6
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 3	1,638	1,636	ttf	0 5 1
4 0 $\bar{1}$	1,622	1,622	ttf	4 1 3
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 4	1,586	1,585	ttf	0 $\bar{5}$ $\bar{2}$
4 1 $\bar{1}$	1,569	1,566	fM	3 2 4
3 3 0	} 1,540	1,536	tf	} 0 3 6
4 1 1				} 3 0 6

- TABLEAU III -



$h\ k\ l$ (rhomb.)	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I/I_0	$h\ k\ l$ (hexagon.)
1 0 0	6,960	7,019	MF	1 0 1
2 0 0	3,493	3,509	F	2 0 2
2 0 $\bar{1}$	3,189	3,190	ttf	2 1 1
2 1 0	3,070	3,090	FM	1 1 3
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	2,926	2,925	F	3 0 0
2 1 $\bar{1}$	2,886	2,889	F	1 2 2
2 1 1	2,749	2,775	ttf	1 0 4
2 0 $\bar{2}$	2,532	2,533	ttf	2 2 0
2 $\bar{1}$ $\bar{2}$	2,382	2,382	M	3 1 $\bar{1}$
3 0 0	2,332	2,340	ttf	3 0 3
3 0 $\bar{1}$	2,245	2,247	M	3 1 2
3 1 0	2,185	2,194	f	2 1 4
3 1 $\bar{1}$	2,122	2,124	F	2 2 3
2 2 $\bar{2}$	2,052	2,054	ttf	0 4 2
3 0 $\bar{2}$	1,984	1,984	tf	3 2 1
2 2 2	1,935	1,950	f	0 0 6
3 $\bar{2}$ 1	1,904	1,903	fM	5 $\bar{3}$ 2
4 0 $\bar{1}$ } 3 2 2 }	1,719	1,719	f	4 1 3 1 4 3
3 0 $\bar{3}$	1,686	1,688	f	3 3 0
4 1 $\bar{1}$	1,658	1,658	fM	3 2 4
4 1 1	1,617	1,622	f	3 0 6
3 3 1	1,567	1,562	ttf	0 2 7
4 0 2	1,542	1,545	f	4 $\bar{2}$ 6

- TABLEAU IV -

Les extinctions systématiques relevées, $h k l$ avec $-h + k + l \neq \pm 3n$ sont compatibles avec les groupes $R3$ et $R\bar{3}$. Par ailleurs, les mesures de densité dont nous avons fait mention précédemment impliquent la présence de deux motifs $Mo_3 Se_4$ ou $Mo_3 Te_4$ par maille élémentaire (pour $Mo_3 Se_4$, la densité mesurée sur cristaux est de 6,71, la valeur calculée étant de 6,72, pour $Mo_3 Te_4$ les valeurs correspondantes sont respectivement de 7,50 et 7,64).

III - Structure de $Mo_3 Te_4$.

Les études de structures ont été menées de front sur $Mo_3 Se_4$ et $Mo_3 Te_4$ en collaboration avec Mme Bars et Mr. Grandjean de Rennes. Dans des édifices complexes, la comparaison de diagrammes de Patterson relatifs à des dérivés sélénisés et tellurés était capitale pour pouvoir autoriser des hypothèses structurales. Nous avons étudié $Mo_3 Te_4$, Madame Bars travaillant sur $Mo_3 Se_4$ (26), les résultats étant incessamment confrontés.

Pour les différentes séries de plans $h k l$, nous avons mesuré le noircissement des taches de diffraction obtenues sur diagrammes de Weisseberg intégrés. Les mesures ont été faites à l'aide d'un microdensitomètre Nonius.

Le noircissement d'une tache d'indices $h k l$ est fonction de l'intensité du faisceau diffracté par le plan $h k l$ correspondant. Cette intensité est donnée par l'expression :

$$I_{hkl} = K \cdot L_{hkl} \cdot P_{hkl} (F_{hkl})^2,$$

où L_{hkl} , P_{hkl} , F_{hkl} sont respectivement le facteur de Lorentz, le facteur de polarisation et le facteur de structure du plan considéré. K , facteur de proportionnalité, est constant pour toutes les mesures relatives à une même expérience.

Après correction par le facteur de Lorentz - polarisation, les mesures en valeur relative des intensités I_{hkl} , déduites du noircissement des taches, nous mènent aux différentes valeurs F_{hkl}^2 pour les plans $h\ 0\ l$, $h\ 1\ l$, $h\ 2\ l$, $h\ 3\ l$. Dans ces quatre plans existent des taches dont les indices $h\ k\ l$ sont liés par permutation circulaire : $h\ k\ l \rightarrow k\ l\ h \rightarrow l\ h\ k$. La symétrie ternaire implique l'équivalence des facteurs de structures attribués à ces différentes taches. On remarque d'autre part que le facteur de Lorentz-polarisation lié à ces taches équivalentes est également équivalent. En fait, les intensités observées pour ces taches ne sont pas les mêmes du fait de conditions expérimentales difficiles à reproduire de façon parfaite. Il est donc nécessaire, pour obtenir une série cohérente de valeurs de F_{hkl}^2 , de relier les divers plans entre eux à l'aide de facteurs multiplicatifs assimilables à des facteurs d'échelle. On détermine ces facteurs multiplicatifs en faisant le rapport des sommes des intensités observées des taches équivalentes dans les différents plans $h\ 0\ l$, $h\ 1\ l$, $h\ 2\ l$, $h\ 3\ l$.

Cependant, une fois effectuée cette mise à l'échelle, on remarque des différences d'intensités observées entre différentes taches cristallographiquement équivalentes, différences attribuables essentiellement à un coefficient d'absorption non négligeable. La détermination des fonctions de Patterson tridimensionnelles dans de telles conditions ne permettrait pas la mise en évidence de la symétrie ternaire. Le respect de cette symétrie implique l'attribution aux taches $h\ k\ l$, $k\ h\ l$ et $l\ h\ k$, d'une intensité unique obtenue en faisant la moyenne des trois intensités observées, corrigées au préalable par le facteur d'échelle.

a) Test de centrosymétrie.

La présence d'un centre de symétrie éventuel a été prouvée au moyen d'un test de centrosymétrie basé sur l'étude de la fonction de distribution des facteurs de structure normalisés selon la méthode de Karle et Karle. Ceci a permis de prouver que Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 cristallisent dans le groupe $R\ \bar{3}$. Le tableau V rend compte par exemple des résultats afférents à Mo_3Se_4 .

	Valeur expérimentale	Valeur théorique dans un cas centrosymétrique	Valeur théorique dans un cas non centrosymétrique
Moyenne du module de E	0,8033	0,798	0,886
Moyenne du module de E ²	0,9695	1,000	1,000
Moyenne du module E ² -1	0,9349	0,968	0,736
% des réflexions avec E > 3	0,37 %	0,3 %	0,01 %
E > 2	5,03 %	5,0 %	1,8 %
E > 1	28,68 %	32,0 %	36,80 %

- TABLEAU V -

b) Recherche d'une hypothèse.

La recherche d'une hypothèse structurale est faite alors par référence à la fonction de Patterson :

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \exp 2\pi i (hu + kv + lw)$$

Le cliché B représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan xoz pour Mo₃Te₄ :

$$P_{uw} = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l \left| F_{h0l} \right|^2 \exp 2\pi i (hu + lw)$$

Cependant, l'exploitation de Patterson bidimensionnelles s'est avérée très difficile et nous avons dû travailler essentiellement dans un contexte tridimensionnel.

A partir d'une hypothèse relative à tous les atomes de molybdène et de tellure, nous avons calculé les facteurs de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

x_j, y_j, z_j étant les coordonnées atomiques.

Le facteur de diffusion f_j peut se définir respectivement de deux manières suivant que l'on peut considérer l'agitation thermique comme isotrope ou anisotrope.

$$f_j = f_{0j} \exp \left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

$$\text{ou } f_j = f_{0j} \exp (\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{23} kl + \beta_{13} hl).$$

La formulation de V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY (27) permet de déterminer f_{0j} :

$$f_{0j} = A \exp \frac{-a \sin^2 \theta}{\lambda^2} + B \exp \left(-b \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) + C$$

Les constantes A, B, C, a et b ont été tabulées par F.H. MOORE (28).

A ce stade, le facteur R défini par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} | |F_c| - Z_K |F_o| |}{\sum_{hkl} Z_K |F_o|}$$

$$\text{avec } Z_K = \frac{\sum_{hkl} |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

vaut $R = 0,30$. (Pour Mo_3Se_4 $R = 0,34$).

c) Affinement.

L'affinement a été réalisé selon une méthode de moindres carrés à l'aide du programme SFL S. 5 (29).

L'expression ci-dessous doit être minimum :

$$D = \sum_{hkl} \omega_{hkl} (|F_o| - Z'_K |F_c|)^2_{hkl}$$

ce qui nous conduit à la résolution d'un système de N équations normales du type :

$$\sum_{hkl} \omega_{hkl} (|F_o| - Z'_K |F_c|)_{hkl} \frac{\partial |F_c|}{\partial p_i} = 0$$

où ω_{hkl} représente le facteur de pondération constante

Z'_K la constante d'échelle définie par $\frac{\sum |F_o|}{\sum |F_c|}$

p_i les paramètres à affiner (coordonnées atomiques, facteurs de température constante d'échelle).

Plusieurs étapes ont été nécessaires à l'affinement :

1°/ - affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope, en utilisant le schéma de pondération de Hugues :

$$\begin{aligned} \text{pour } F_o < F_1, \quad \omega &= 0,25 & \sigma_1^2 &= \frac{1}{\omega} = \frac{1}{4} \\ F_1 < F_o < F_2, & & \sigma_2^2 &= \frac{F_1 - F_2}{F_2 - \frac{F_o}{4} - 3 \frac{F_o}{4 Z_K}} \\ F_2 < F_o < F_3, & & \sigma_3^2 &= 1 \\ F_3 < F_o < F_4, & & \sigma_4^2 &= \frac{F_3 - F_4}{\frac{1}{4} (3 \frac{F_o}{Z_K} + F_3) - F_4} \end{aligned}$$

Les bornes de pondération ont été choisies de manière à maintenir constante la valeur moyenne de $\omega \Delta^2$ (avec $\Delta = |F_o| - Z'_K |F_c|$)

pour cela

$$F_1 = 10 \quad ; \quad F_2 = 20 \quad ; \quad F_3 = 50 \quad ; \quad F_4 = 550.$$

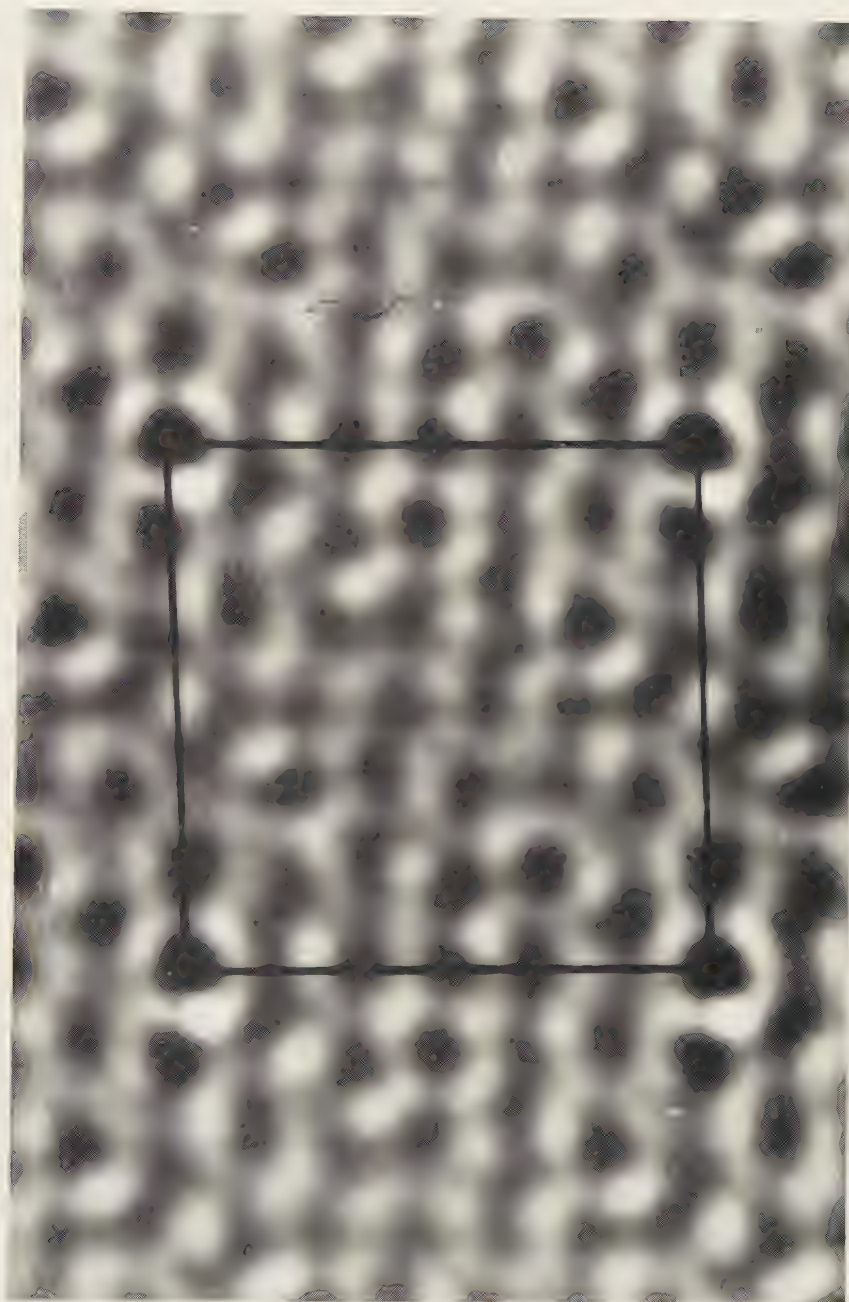
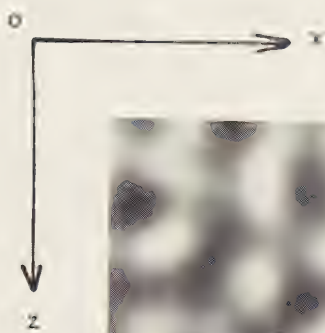
Le facteur R obtenu après 6 cycles est de 0,16 pour Mo Te_4 (0,146 pour Mo Se_4). Les coordonnées correspondantes sont données dans le tableau VI pour $\text{Mo}_3 \text{Te}_4$ et dans le tableau VII pour $\text{Mo}_3 \text{Se}_4$.

atomes	Position	X	Y	Z	B
Mo	6 (f)	0,241	0,419	0,545	1,08
Te ₁	6 (f)	0,880	0,255	0,623	1,24
Te ₂	2 (c)	0,792	0,792	0,792	1,44

— TABLEAU VI —

atomes	Position	X	Y	Z	B
Mo	6 (f)	0,223	0,413	0,546	1,01
Se ₁	6 (f)	0,873	0,255	0,621	1,12
Se ₂	2 (c)	0,787	0,787	0,787	1,17

— TABLEAU VII —



CLICHE B - Mo_3Te_4

Projection de la fonction de Patterson sur le
plan xoz

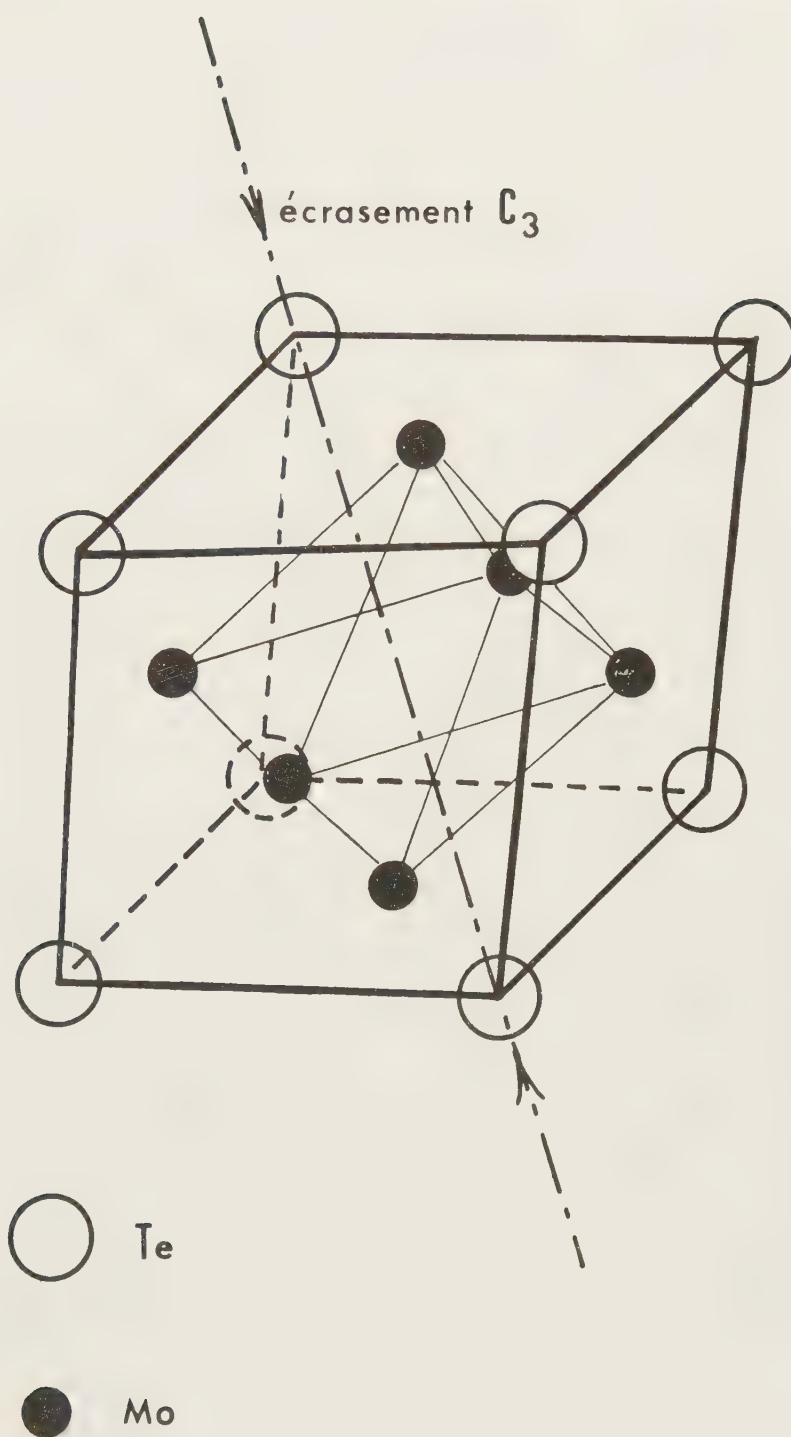


Fig. 20.- Le motif Mo_6Te_8 .

$\bigcirc$
Te

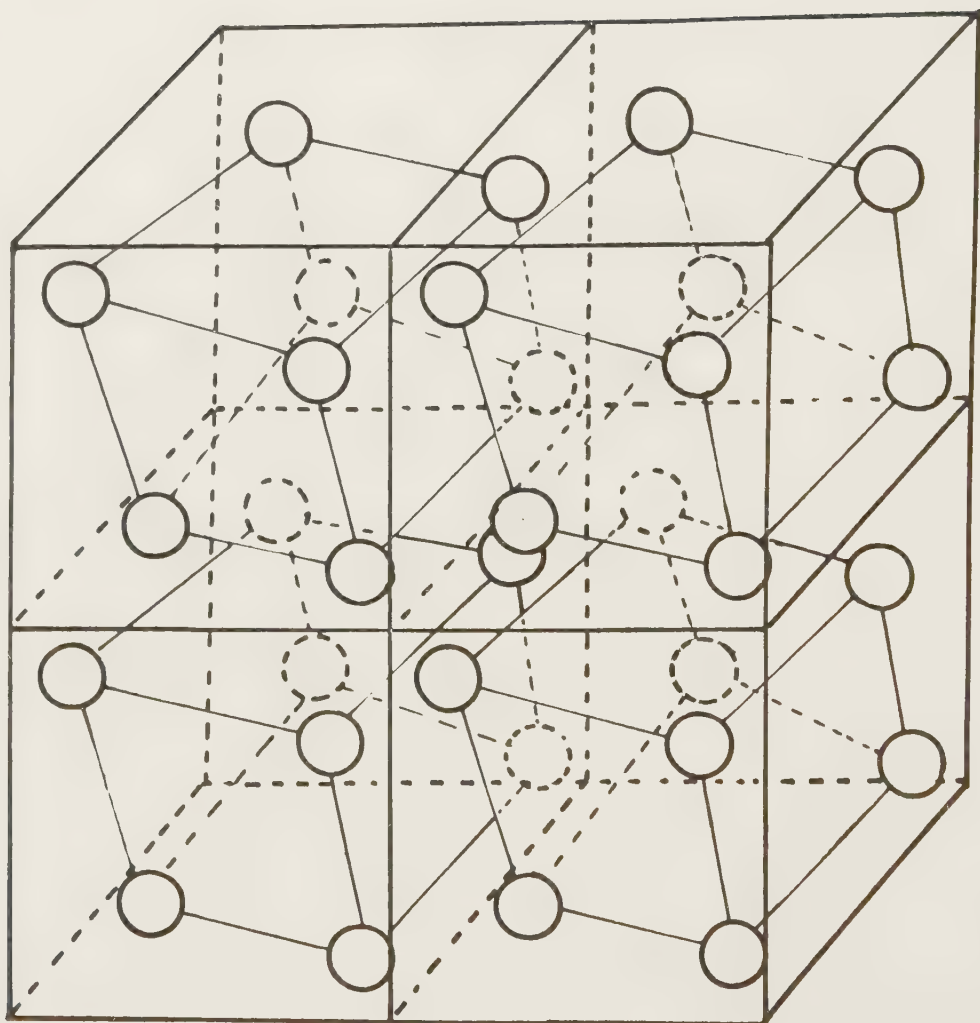


Fig. 21. - Représentation tridimensionnelle des motifs Te_8 .

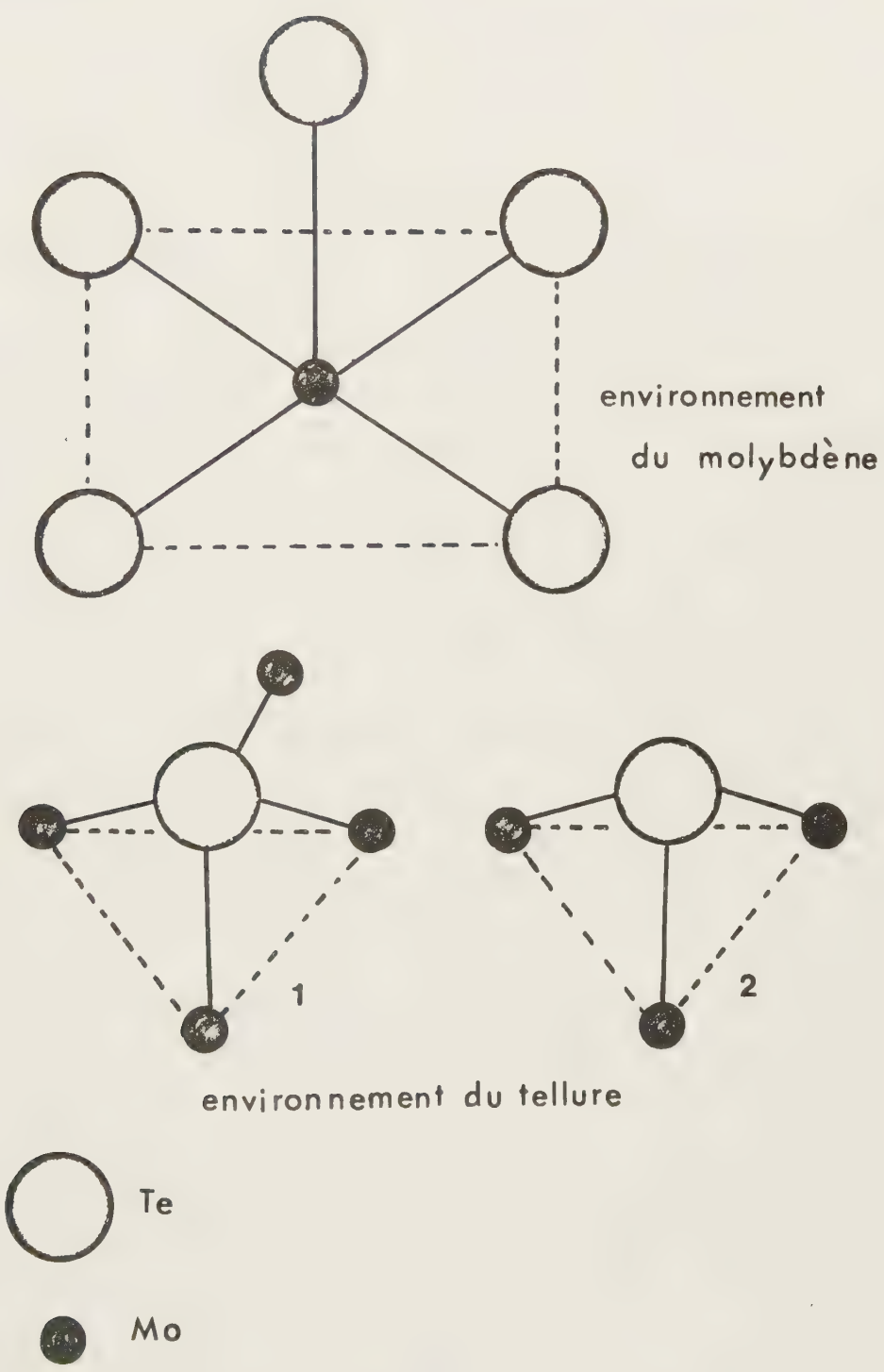


Fig. 22.- Environnement du molybdène et des deux types de tellure.

2) affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes avec le schéma de pondération de Hugues.

La qualité des enregistrements photographiques relatifs à Mo_3Te_4 rendait illusoire la prise en considération de facteurs de température anisotropes.

L'isotypie $\text{Mo}_3\text{Se}_4 - \text{Mo}_3\text{Te}_4$ certaine à ce stade de notre travail, rendait d'ailleurs inutile le double travail. L'introduction de facteurs de températures anisotropes a été faite dans le cas de Mo_3Se_4 après enregistrement au diffractomètre automatique de 537 réflexions indépendantes. Après six cycles d'affinement, le facteur R est alors tombé à la valeur 0,08.

Afin de contrôler la signification des affinements, le test de Hamilton (30) a été utilisé à chaque stade.

IV - Description de la structure.

La figure 20 rend compte de la structure. La maille correspond à la formulation Mo_6Te_8 . Le motif $[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ se décrit simplement sur la base d'un octaèdre déformé $[\text{Mo}_6]$ inscrit dans un cube $[\text{Te}_8]$ également déformé.

La déformation peut s'interpréter comme un écrasement selon l'axe C_3 du cube, déformation classique engendrant un passage du cubique au rhomboédrique.

Nous retrouvons là l'octaèdre $[\text{Mo}_6]$ parfois appelé "cluster" et déjà signalé dans les structures des dérivés du molybdène et notamment dans MoCl_2 (31).

L'assemblage des divers motifs Mo_6Te_8 résulte d'une imbrication les uns dans les autres des rhomboèdres pseudocubiques Te_8 (fig. 21). Les sélénium occupant les positions générales 6 f présentent un environnement tétraédrique déformé en molybdène, ceux qui sont placés en position 2 c ne possèdent par contre que trois voisins molybdène. En dehors de son appartenance à un octaèdre Mo_6 , chaque molybdène possède 5 plus proches voisins tellure, quatre délimitant la face dont il occupe le centre (fig. 22) et le cinquième appartenant à un autre motif Mo_6Te_8 . Cette disposition fait apparaître un décalage des cubes les uns par rapport aux autres et il en résulte des cavités importantes dans l'édifice.

V - Mesures magnétiques et électriques.

Les phases centrées sur les compositions Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 présentent un effet Hall par électrons. Tous les échantillons sont par ailleurs paramagnétiques, les valeurs de la susceptibilité magnétique allant en croissant quand la teneur en sélénium ou en tellure diminue (Tableau VIII).

Mo Se_x	χ (en cgs)	Mo Te_x	χ (en cgs)
$x = 1,45$	$0,833 \cdot 10^{-7}$	$x = 1,45$	$0,27 \cdot 10^{-7}$
$x = 1,40$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$x = 1,40$	$0,38 \cdot 10^{-7}$
$x = 1,30$	$3,36 \cdot 10^{-7}$	$x = 1,30$	$0,58 \cdot 10^{-7}$
		$x = 1,20$	$0,82 \cdot 10^{-7}$

– TABLEAU VIII –

Des mesures faites en fonction de la température montrent qu'il s'agit d'une susceptibilité magnétique indépendante de la température, caractéristique du paramagnétisme d'électrons de conduction.

L'existence de ces électrons de conduction se trouve par ailleurs corroborée par la valeur de la conductivité électrique 10^4 à 10^5 fois plus forte que pour les binaires de la première phase (fig. 12 et 13).

En outre, la variation de la résistivité en fonction de la température est du type métallique avec un coefficient de température assez faible mais positif. Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 doivent être considérés comme des dérivés "semi métalliques". Le caractère métallique, dont la structure rend compte ($\text{Mo} - \text{Mo} = 2,68 \text{ \AA}$ et $2,84 \text{ \AA}$ et $\text{Mo Se} \simeq 2,55 \text{ \AA}$ dans Mo_3Se_4), l'existence de larges cavités dans l'édifice, rendent compte des larges possibilités de non stoechiométrie.

$F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ pour Mo_3Te_4

H	K	L	$F_{\text{Obs.}}$	$F_{\text{Calc.}}$	H	K	L	$F_{\text{Obs.}}$	$F_{\text{Calc.}}$
1	0	3	123,53	104,34	8	0	3	13,04	7,97
1	0	4	91,35	66,11	2	0	-1	80,93	60,68
1	0	5	60,57	41,49	3	0	-1	92,86	83,76
1	0	6	79,12	54,60	4	0	-1	39,24	27,89
1	0	7	61,19	45,63	8	0	-1	23,58	14,27
2	0	1	202,92	165,75	2	0	-2	93,75	74,61
2	0	2	79,77	62,00	5	0	-2	77,28	54,00
2	0	3	73,81	65,81	6	0	1	34,32	20,99
2	0	4	44,91	36,90	6	0	2	52,19	36,28
2	0	5	47,24	37,68	6	0	3	27,93	19,62
2	0	6	74,63	61,86	6	0	4	49,48	38,32
2	0	7	56,58	45,03	6	0	5	19,95	14,99
2	0	8	16,27	13,87	6	0	6	30,02	24,25
3	0	3	74,65	74,55	7	0	1	33,08	28,24
3	0	5	39,06	35,73	7	0	2	54,01	41,19
3	0	6	41,93	33,66	7	0	3	43,40	38,80
3	0	7	38,17	35,86	7	0	4	49,09	33,57
3	0	8	51,39	45,30	7	0	5	21,37	17,56
4	0	2	165,64	152,06	8	0	0	69,23	52,44
4	0	6	47,48	49,20	0	0	8	69,23	52,44
4	0	7	25,71	23,17	8	0	2	39,91	30,69
5	0	1	64,46	40,33	8	0	-2	16,84	15,37
5	0	3	98,79	90,87	1	0	-3	71,63	61,27
5	0	4	66,33	60,71	2	0	-3	116,35	117,46
5	0	6	88,94	63,73	3	0	-3	91,87	95,51
5	0	7	15,72	7,99	5	0	-3	192,93	191,54
0	1	5	64,46	40,33	6	0	-3	56,39	48,89
0	1	6	34,32	20,99	1	0	-4	119,28	92,08
0	1	7	33,08	28,24	5	0	-4	111,39	136,77
1	1	2	88,28	77,37	6	0	-4	43,80	37,16
2	1	1	88,28	77,37	7	0	-4	36,95	30,59
1	1	3	60,46	59,85	8	0	-4	27,97	30,28
3	1	1	60,46	59,88	1	0	-5	48,07	32,99
1	1	4	128,57	100,01	2	0	-5	48,26	30,92
4	1	1	128,57	100,01	3	0	-5	93,27	94,42
1	1	5	35,31	23,21	7	0	-5	16,34	17,74
5	1	1	35,31	23,21	1	0	-6	246,78	202,73
1	1	6	68,75	51,13	3	0	-6	47,01	40,47

6	1	1	68,75	51,13	6	0	-6	37,68	30,17
1	1	7	37,98	29,90	1	0	-7	39,10	30,66
7	1	1	37,98	29,90	2	0	-7	29,60	25,86
1	1	8	91,13	78,90	4	0	-7	39,54	37,51
8	1	1	91,13	78,90	1	0	-8	23,58	14,96
2	1	2	147,07	157,81	2	0	-8	18,34	15,83
2	1	3	44,68	45,66	4	0	-8	8,79	16,05
2	1	4	45,83	38,67	3	0	2	36,80	27,79
2	1	5	161,09	137,01	3	0	1	20,08	19,66
2	1	7	37,09	30,41	3	0	4	36,16	32,23
2	1	8	18,11	23,31	3	0	-4	53,03	55,04
3	1	2	42,19	46,78	-4	1	7	41,42	43,41
3	1	4	48,15	53,87	-5	1	5	43,28	55,52
3	1	5	169,45	176,18	-5	1	6	45,21	50,12
3	1	6	53,86	53,49	-5	1	7	34,18	39,61
3	1	7	51,25	47,43	-6	1	1	77,98	59,66
3	1	8	39,60	33,18	1	1	-6	77,98	59,66
4	1	2	58,89	48,19	-6	1	6	56,27	61,39
4	1	4	27,44	17,00	-7	1	1	52,05	42,03
4	1	7	27,24	24,42	1	1	-7	52,05	42,03
5	1	2	27,04	21,78	-7	1	3	51,66	56,94
5	1	3	54,80	59,07	-7	1	4	55,27	64,54
5	1	6	51,95	41,77	-8	1	2	62,40	62,30
5	1	7	18,52	27,12	-8	1	3	53,05	59,94
6	1	2	78,60	62,73	0	1	-2	80,93	60,68
6	1	3	30,46	30,51	0	1	-3	92,86	83,76
6	1	4	49,11	42,62	0	1	-4	39,24	27,89
6	1	5	90,60	71,66	0	1	-8	23,58	14,27
7	1	2	72,71	66,76	3	1	-1	240,89	280,51
7	1	3	34,25	35,04	1	-1	3	240,89	280,51
7	1	5	15,05	26,65	6	1	-1	37,53	25,68
8	1	2	105,94	106,80	1	-1	6	37,53	25,68
8	1	3	17,22	14,67	7	1	-1	71,47	51,68
-3	1	0	71,63	61,27	1	-1	7	71,47	51,68
-4	1	0	119,28	92,08	8	1	-1	35,98	31,17
-5	1	0	48,07	32,99	1	-1	8	35,98	31,17
-6	1	0	246,78	202,73	2	1	-2	56,36	53,08
-7	1	0	39,10	30,66	3	1	-2	44,32	46,36
-8	1	0	23,58	14,96	4	1	-2	57,28	57,73
-1	1	2	158,79	145,16	7	1	-2	58,03	43,26
2	-1	1	158,79	145,16	3	1	-3	63,43	73,99
-1	1	3	156,25	159,98	5	1	-3	38,41	33,64
3	-1	1	156,25	159,98	6	1	-3	33,55	23,68
-1	1	4	89,71	65,86	7	1	-3	42,92	38,56

4 -1 1	89,71	65,86	2 1 -4	78,04	92,42
-1 1 8	40,41	36,11	3 1 -4	87,71	90,26
8 -1 1	40,41	36,11	5 1 -4	36,04	44,69
-2 1 1	185,58	175,54	7 1 -4	44,92	38,86
1 1 -2	185,58	175,54	2 1 -5	51,80	49,19
-2 1 2	182,91	201,27	4 1 -5	36,14	43,53
-2 1 3	192,58	231,30	5 1 -5	37,47	42,41
-2 1 8	76,77	76,14	6 1 -5	49,15	49,31
-3 1 1	30,15	12,49	7 1 -5	23,23	23,17
1 1 -3	30,15	12,49	4 1 -6	62,42	72,24
-3 1 3	28,63	31,03	5 1 -6	27,31	23,58
-3 1 5	100,86	104,49	6 1 -6	36,67	35,99
-3 1 6	26,22	25,34	4 1 -7	116,82	141,15
-3 1 7	57,51	62,41	5 1 -7	37,78	43,16
-3 1 8	54,93	58,35	6 -1 2	72,33	61,66
-4 1 1	134,97	119,92	7 -1 2	41,17	36,26
1 1 -4	134,97	119,92	8 -1 2	29,96	26,80
-4 1 5	55,55	58,35	4 -1 3	76,75	84,31
-4 1 6	28,84	34,21	6 -1 3	68,08	67,96
6 -1 5	74,12	64,92	7 -1 3	73,49	71,73
2 1 6	27,30	15,81	7 -1 4	62,00	61,47
2 -1 3	35,57	32,85	2 -1 5	27,32	56,31
2 -1 4	34,10	20,38	3 -1 5	84,90	81,98
2 -1 6	32,13	18,57	3 2 7	33,75	31,99
2 -1 7	100,40	89,01	4 2 0	44,91	36,90
3 1 0	123,53	104,34	4 2 1	45,83	38,67
4 1 0	91,35	66,11	4 2 3	76,63	95,21
5 1 0	60,57	41,49	4 2 5	32,44	30,81
6 1 0	79,12	54,60	4 2 7	70,99	65,91
7 1 0	61,19	45,63	5 2 0	47,24	37,68
0 1 2	202,92	165,75	5 2 1	161,09	137,01
-4 1 2	32,28	37,33	5 2 4	50,26	57,74
-5 1 2	32,26	23,28	5 2 5	19,83	19,54
3 -1 2	32,43	33,45	5 2 6	65,21	53,31
5 -1 2	39,98	25,58	6 2 0	74,63	61,86
2 1 -8	59,74	65,32	6 2 1	27,30	15,81
-2 1 4	18,49	15,52	6 2 3	18,78	16,21
-2 1 6	36,49	33,86	6 2 4	122,48	119,64
-2 1 7	12,44	9,66	6 2 5	68,65	61,36
0 1 3	20,08	19,66	7 2 0	56,58	45,03
3 1 3	39,39	44,35	7 2 1	37,09	30,41
-5 1 3	38,07	38,52	7 2 3	49,10	45,53
3 -1 3	33,80	32,38	7 2 4	31,58	27,69

3 -1 4	35,52	34,21	8 2 0	16,27	13,87
3 -1 6	39,93	39,55	8 2 1	18,11	23,31
8 -1 3	16,82	21,25	1 2 -1	158,79	145,16
3 1 -5	17,95	27,87	3 2 -1	35,57	32,85
-3 1 2	29,14	30,98	4 2 -1	34,10	20,38
0 2 2	79,77	62,00	5 2 -1	27,32	56,31
2 2 0	79,77	62,00	6 2 -1	32,13	18,57
0 2 3	36,80	27,79	7 2 -1	100,40	89,01
0 2 4	165,64	152,06	0 2 -2	93,75	74,61
0 2 6	52,19	36,28	-2 2 0	93,75	74,61
0 2 7	54,01	41,19	1 2 -2	182,91	201,27
0 2 8	39,91	30,69	2 -2 1	182,91	201,27
1 2 1	88,28	77,37	2 2 -2	37,67	32,99
1 2 2	147,07	157,81	2 -2 2	37,67	32,99
2 2 1	147,07	157,81	-2 2 2	37,67	32,99
1 2 3	42,19	46,78	3 2 -2	23,15	22,52
1 2 4	58,85	48,19	2 -2 3	22,94	22,52
1 2 5	27,04	21,78	4 2 -2	25,98	14,76
1 2 6	78,60	62,73	2 -2 4	25,98	14,76
1 2 7	72,71	66,76	6 2 -2	93,05	82,39
1 2 8	105,94	106,80	2 -2 6	93,05	82,39
2 2 5	50,48	40,75	7 2 -2	136,95	131,92
5 2 2	50,48	40,75	2 -2 7	136,95	131,92
2 2 6	48,44	38,94	8 2 -2	11,72	11,43
6 2 2	48,44	38,94	2 -2 8	11,72	11,43
2 2 7	20,29	15,12	4 2 -3	45,57	55,73
7 2 2	20,29	15,12	5 2 -3	81,10	78,25
2 2 8	23,33	25,61	6 2 -3	57,17	50,46
8 2 2	23,33	25,61	8 2 -3	20,11	24,82
3 2 0	73,81	65,81	1 2 -4	32,28	37,33
3 2 1	44,68	45,66	4 2 -4	33,39	45,40
3 2 4	50,19	64,00	7 2 -4	18,26	18,49
-2 2 6	26,86	26,47	0 2 -5	77,29	54,00
6 -2 2	26,86	26,47	1 2 -5	32,26	23,28
-2 2 7	29,25	30,45	2 2 -5	62,90	56,90
7 -2 2	29,25	30,45	-5 2 2	62,90	56,90
-2 2 8	22,68	26,06	3 2 -5	64,70	79,72
8 -2 2	22,68	26,06	4 2 -5	54,54	63,83
-3 2 0	116,35	117,46	6 2 -5	75,51	85,34
-3 2 3	31,37	39,65	2 2 -6	94,80	99,23
-3 2 5	136,60	162,89	-6 2 2	94,80	99,23
-3 2 6	54,55	57,81	4 2 -6	20,89	23,55
-3 2 7	22,97	20,53	6 2 -6	27,32	31,68

-3 2 8	15,60	17,12	4 2 -7	20,42	23,37
-3 2 1	78,04	92,42	2 2 -7	44,37	47,51
-4 2 3	46,90	61,91	-7 2 2	44,37	47,51
-4 2 4	35,69	40,22	-1 2 0	80,93	60,68
-4 2 5	86,00	108,90	-1 2 3	32,43	33,45
-4 2 6	25,23	26,51	-1 2 5	39,98	25,58
-4 2 7	17,33	20,11	-1 2 6	72,33	61,66
-5 2 0	48,26	30,92	-1 2 7	41,17	36,26
-5 2 1	51,80	49,19	-1 2 8	29,96	26,80
-5 2 4	35,71	55,42	-2 2 1	56,36	53,08
-5 2 7	36,68	45,49	1 -2 2	56,36	53,08
-7 2 0	29,60	25,86	-2 2 3	56,25	61,18
-7 2 3	44,69	56,47	3 -2 2	56,25	61,18
-7 2 4	8,33	14,92	-2 2 5	68,56	61,03
-8 2 0		15,83	5 -2 2	68,56	61,03
-8 2 1	59,74	65,32	0 3 5	98,79	90,87
-8 2 2	50,02	60,74	0 3 6	27,93	19,62
2 2 -8	50,02	60,74	0 3 7	43,40	38,80
-8 2 3	64,38	78,74	1 3 0	20,08	19,66
1 -2 1	185,58	175,54	1 3 1	60,46	59,85
1 -2 3	44,32	46,36	1 3 2	44,68	45,66
3 -2 1	192,58	231,30	1 3 3	39,39	44,35
3 -2 3	64,99	84,19	3 3 1	39,39	44,35
3 -2 4	110,11	140,67	3 3 3	54,02	64,84
4 -2 1	18,49	15,52	3 3 6	34,29	43,45
4 -2 2	18,37	17,34	6 3 3	34,29	43,45
-2 2 4	18,37	17,34	3 3 7	16,59	18,75
5 -2 4	60,44	80,72	7 3 3	16,59	18,75
6 -2 1	36,49	33,86	4 3 0	36,16	32,23
6 -2 3	14,05	18,35	4 3 1	48,15	53,87
7 -2 1	12,44	9,66	4 3 2	50,19	64,00
7 -2 3	83,95	97,54	4 3 4	40,74	56,34
1 2 0	202,92	165,75	4 3 5	46,48	57,87
0 2 -8	16,84	15,37	4 3 6	18,56	19,59
8 -2 1	76,77	76,14	5 3 0	39,06	35,73
1 2 -8	62,40	62,30	5 3 1	169,45	176,18
1 -2 4	57,28	57,73	5 3 4	46,03	54,73
1 -2 7	58,03	43,26	5 3 6	34,13	31,61
-5 2 3	24,50	31,30	6 3 0	41,93	33,66
3 -2 5	37,69	34,25	6 3 1	53,86	53,49
3 -2 6	34,63	31,68	6 3 5	17,72	10,40
3 -2 8	16,25	18,56	7 3 0	38,17	35,86
8 -2 3	17,15	22,52	7 3 2	33,75	31,99

1	2	-3	29,14	30,98	8	3	0	51,39	45,30
0	3	1	123,53	104,34	8	3	1	39,60	33,18
0	3	2	73,81	65,81	0	3	-1	71,63	61,27
0	3	3	74,65	74,55	0	3	-2	116,35	117,46
3	3	0	74,65	74,55	0	3	-3	91,87	95,51
5	3	-5	42,11	55,26	-3	3	0	91,87	95,51
6	3	-1	39,93	39,55	0	3	-5	192,93	191,54
6	3	-2	34,63	31,68	0	3	-6	56,39	48,89
6	3	-5	98,18	122,79	1	3	-1	156,25	159,98
6	3	-6	17,31	29,99	1	3	-2	192,58	231,30
7	3	-3	21,15	26,27	1	3	-3	28,63	31,03
3	-3	7	21,15	26,27	3	-3	1	28,63	31,03
8	3	-2	16,25	18,56	1	3	-5	38,07	38,52
-1	3	0	92,86	83,76	1	3	-7	51,66	56,94
-1	3	1	240,89	280,51	2	3	-1	32,43	33,45
-1	3	2	35,57	32,85	2	3	-2	56,25	61,18
-1	3	4	76,75	84,31	2	3	-3	31,37	39,65
-1	3	6	68,08	67,96	3	-3	2	31,37	39,65
-1	3	7	73,49	71,73	2	3	-4	46,90	61,91
-1	3	8	16,82	21,25	2	3	-5	24,50	31,30
-2	3	1	44,32	46,36	2	3	-7	44,68	56,47
-2	3	7	83,88	97,54	3	3	-1	33,80	32,38
-2	3	8	17,15	22,52	-1	3	3	33,80	32,38
-3	3	1	63,43	73,99	3	3	-2	64,05	84,19
1	-3	3	63,43	73,99	-2	3	3	64,05	84,19
-3	3	4	31,05	46,89	4	3	-1	35,52	34,21
4	-3	3	31,05	46,89	4	3	-2	110,11	140,67
-3	3	7	33,30	43,31	4	3	-6	26,31	41,71
7	-3	3	33,30	43,31	5	3	-1	84,90	81,98
-4	3	0	53,03	55,04	5	3	-2	37,69	34,25
-4	3	1	87,71	90,26	5	3	-3	58,25	67,81
-4	3	6	29,47	37,58	3	-3	5	58,25	67,81
-5	3	0	93,27	94,42	2	-3	5	81,10	78,25
-5	3	1	17,95	27,87	2	-3	6	57,17	50,46
-5	3	2	64,70	79,72	2	-3	8	20,11	24,82
-5	3	4	26,70	43,81	7	-3	2	22,97	20,53
-5	3	6	41,90	58,77	8	-3	2	15,60	17,12
-6	3	0	47,01	40,47	2	3	-8	64,38	78,74
-6	3	5	55,13	72,75	-2	3	6	14,05	18,35
-6	3	6	14,91	26,87	0	4	1	91,35	66,11
1	-3	5	38,41	33,64	0	4	2	44,91	36,90
2	-3	1	29,14	30,98	2	4	0	165,64	152,06
5	-3	1	100,86	104,49	6	4	0	47,48	49,20

5 -3 2	136,60	162,89	7 4 0	25,71	23,17
6 -3 1	26,22	25,34	0 4 5	66,33	60,71
6 -3 2	54,55	57,81	0 4 6	49,48	38,32
7 -3 1	57,51	62,41	0 4 7	49,09	33,57
1 3 5	54,80	59,07	-1 4 0	39,24	27,89
1 3 6	30,46	30,51	0 4 -1	119,28	92,08
1 3 7	34,25	35,04	0 4 -5	111,39	136,77
1 3 8	17,22	14,67	0 4 -6	43,80	37,16
2 3 0	36,80	27,79	0 4 -7	36,95	30,59
2 3 1	42,19	46,78	0 4 -8	27,97	30,28
2 3 4	76,63	95,21	-7 4 0	39,54	37,51
2 3 7	49,10	45,53	-8 4 0	8,79	16,05
3 3 8	13,04	7,97	1 4 1	128,57	100,01
7 3 1	51,25	47,43	1 4 2	45,83	38,67
1 -3 1	30,15	12,49	1 4 3	48,15	53,87
8 -3 1	54,93	58,35	2 4 1	58,89	48,19
1 3 -8	53,05	59,94	4 4 1	27,44	17,00
1 -3 6	33,55	23,68	1 4 4	27,44	17,00
1 -3 7	42,92	38,56	7 4 1	27,24	24,42
2 3 6	18,78	16,21	1 4 6	49,11	42,62
-2 3 2	23,15	22,52	1 4 -1	89,71	65,86
2 -3 4	45,57	55,73	1 -4 1	134,97	119,92
2 -4 4	33,39	45,40	5 -4 1	55,55	58,35
-4 4 2	33,39	45,40	6 -4 1	28,84	34,21
2 -4 7	18,26	18,49	7 -4 1	41,42	43,41
-5 4 2	54,54	63,83	1 4 -7	55,27	64,54
-6 4 2	20,89	23,55	-2 4 1	57,28	57,73
-7 4 2	20,42	23,37	1 -4 2	78,04	92,42
3 -4 2	46,90	61,91	1 -4 3	87,71	90,26
2 4 -4	35,69	40,22	1 -4 5	36,04	44,69
4 -4 2	35,69	40,22	1 -4 7	44,92	38,86
5 -4 2	86,00	108,90	-5 4 1	36,14	43,53
6 -4 2	25,23	26,51	-6 4 1	62,42	72,24
7 -4 2	17,33	20,11	-7 4 1	116,82	141,15
2 4 -5	37,39	55,42	3 4 -1	76,75	84,31
2 4 -7	8,33	14,92	-1 4 7	62,00	61,47
-2 4 3	110,11	140,67	2 4 3	50,19	64,00
1 4 -2	18,49	15,52	3 4 2	76,63	95,21
2 4 -2	18,37	17,34	5 4 2	32,44	30,81
-2 4 5	60,44	80,72	7 4 2	70,99	65,91
3 4 3	71,64	103,26	2 4 5	50,26	57,74
0 4 3	36,16	32,23	2 4 6	122,48	119,64
3 4 4	40,74	56,34	2 4 7	31,58	27,69

4 4 3	40,74	56,34	-1 4 2	34,10	20,38
5 4 3	46,48	57,87	-2 4 2	25,98	14,76
6 4 3	18,56	19,59	-3 4 2	45,57	55,73
3 4 5	46,03	54,73	2 -4 1	32,22	37,33
-1 4 3	35,52	34,21	3 - 0	27,93	19,62
-6 4 3	26,31	41,71	4 6 0	49,48	38,32
3 4 -3	31,05	46,89	5 6 0	19,95	14,99
6 -4 3	29,47	37,58	0 6 6	30,02	24,25
3 4 -5	26,70	43,81	6 6 0	30,02	24,25
0 5 1	60,57	41,49	-3 6 0	56,39	48,89
0 5 2	47,24	37,68	-4 6 0	43,80	37,16
0 5 3	39,06	35,73	0 6 -1	246,78	202,73
1 5 0	64,46	40,33	0 6 -3	47,01	40,47
3 5 0	98,79	90,87	0 6 -6	37,68	30,17
4 5 0	66,33	60,71	-6 6 0	37,68	30,17
6 5 0	88,94	63,73	1 6 1	68,75	51,13
7 5 0	15,72	7,99	1 6 3	53,86	53,49
0 5 6	19,95	14,99	1 6 5	51,95	41,77
0 5 7	21,37	17,56	2 6 1	78,60	62,73
-2 5 0	77,28	54,00	3 6 1	30,46	30,51
-3 5 0	192,93	191,54	4 6 1	49,11	42,62
-4 5 0	111,39	136,77	5 6 1	90,60	71,66
0 5 -1	48,07	32,99	1 6 -3	26,22	25,34
0 5 -2	48,26	30,92	1 6 -4	28,84	34,21
0 5 -3	93,27	94,42	1 6 -5	45,21	50,12
0 5 -7	16,34	17,74	1 -6 1	77,98	59,66
1 5 1	35,31	23,21	1 6 -6	56,27	61,39
1 5 2	161,09	137,01	6 -6 1	56,27	61,39
1 5 3	169,45	176,18	-1 6 1	37,53	25,68
2 5 1	27,04	21,78	-3 6 1	33,55	23,68
3 5 1	54,80	59,07	-5 6 1	49,15	49,31
6 5 1	51,95	41,77	1 -6 4	62,42	72,24
7 5 1	18,52	27,12	1 -6 5	27,31	23,58
1 5 6	90,60	71,66	1 -6 6	36,67	35,99
1 5 7	15,05	26,65	-6 6 1	36,67	35,99
1 5 -3	100,86	104,49	2 6 -1	72,33	61,66
1 5 -4	55,55	58,35	3 6 -1	68,08	67,96
1 5 -5	43,28	55,52	5 6 -1	74,12	64,92
5 -5 1	43,28	55,52	2 6 2	48,44	38,94
6 -5 1	45,21	50,12	2 6 5	65,21	53,31
7 -5 1	34,18	39,61	1 6 2	27,30	15,81
-3 5 1	38,41	33,64	3 6 2	18,78	16,21
-4 5 1	36,04	44,69	4 6 2	122,48	119,64
1 -5 2	51,80	49,19	5 6 2	68,65	61,36

1 -5 4	36,14	43,53	-1 6 2	32,13	18,57
1 -5 5	37,47	42,41	-2 6 2	93,05	82,39
-5 5 1	37,47	42,41	-3 6 2	57,17	50,46
1 -5 6	49,15	49,31	-5 6 2	75,51	85,34
1 -5 7	23,23	23,17	2 -6 2	94,80	99,23
-6 5 1	27,31	23,58	2 -6 4	20,89	23,55
-7 5 1	37,78	43,16	2 -6 6	27,32	31,68
-1 5 2	27,32	56,31	-6 6 2	27,32	31,68
-1 5 3	84,90	81,98	2 6 -2	26,86	26,47
-1 5 6	74,12	64,92	2 6 -3	54,55	57,81
2 5 2	50,48	40,75	2 6 -4	25,23	26,51
2 5 4	32,44	30,81	1 6 -2	36,49	33,86
4 5 2	50,26	57,74	3 6 -2	14,05	18,35
2 5 5	19,83	19,54	3 6 3	34,29	43,45
5 5 2	19,83	19,54	3 6 4	18,56	19,59
6 5 2	65,21	53,31	3 6 5	34,13	31,61
2 5 6	68,65	61,36	5 6 3	17,72	10,40
-3 5 2	81,10	78,25	3 -6 4	26,31	41,71
2 -5 1	32,26	23,28	-1 6 3	39,93	39,55
2 -5 2	62,90	56,90	-2 6 3	34,63	31,68
2 -5 3	64,70	79,72	-5 6 3	98,18	122,79
2 -5 4	54,54	63,83	3 -6 6	17,31	29,99
2 -5 6	75,51	85,34	-6 6 3	17,31	29,99
2 5 -1	39,98	25,58	3 6 -4	29,47	37,58
2 5 -2	68,56	61,03	3 6 -5	41,90	58,77
2 5 -3	136,60	162,89	5 -6 3	55,13	72,75
2 5 -4	86,00	108,00	3 6 -6	14,91	26,87
4 -5 2	35,71	55,42	6 -6 3	14,91	26,87
7 -5 2	36,68	45,49	0 7 1	61,19	45,63
4 5 -2	60,44	80,72	0 7 2	56,58	45,03
3 5 4	46,48	57,87	0 7 3	38,17	35,86
4 5 3	46,03	54,73	0 7 4	25,71	23,17
6 5 3	34,13	31,61	0 7 5	15,72	7,99
3 5 6	17,72	10,40	1 7 0	33,08	28,24
3 -5 1	38,07	38,52	2 7 0	54,01	41,19
3 -5 2	24,50	31,30	3 7 0	43,40	38,80
-2 5 3	37,69	34,25	4 7 0	49,09	33,57
-3 5 3	58,25	67,81	5 7 0	21,37	17,56
3 -5 5	42,11	55,26	-4 7 0	36,95	30,59
-5 5 3	42,11	55,26	-5 7 0	16,34	17,74
3 -5 6	98,18	122,79	0 7 -1	39,10	30,66
1 -5 3	17,95	27,87	0 7 -2	29,60	25,86
4 -5 3	26,70	43,81	0 7 -4	39,54	37,51

6 -5 3	41,90	58,77	1 7 1	37,98	29,90
3 5 -6	55,13	72,75	1 7 2	37,09	30,41
0 6 1	79,12	54,60	1 7 3	51,25	47,43
0 6 2	74,63	61,86	1 7 4	27,24	24,42
0 6 3	41,93	33,66	1 7 5	18,52	27,12
0 6 4	47,48	49,20	2 7 1	72,71	66,76
0 6 5	88,94	63,73	3 7 1	34,25	35,04
1 6 0	34,32	20,99	5 7 1	15,05	26,65
2 6 0	52,10	36,28	1 7 -3	57,51	62,41
3 7 3	16,59	18,75	1 7 -4	41,42	43,41
-3 7 3	21,15	26,27	1 7 -5	34,18	39,61
3 7 -3	33,30	43,31	1 -7 1	52,05	42,03
0 8 2	16,27	13,87	3 -7 1	51,66	56,94
0 8 3	51,39	45,30	4 -7 1	55,27	64,54
0 8 0	69,23	52,44	-1 7 1	71,47	51,68
2 8 0	39,91	30,69	-2 7 1	58,03	43,26
3 8 0	13,04	7,97	-3 7 1	42,92	38,56
-1 8 0	23,58	14,27	-4 7 1	44,92	38,86
-2 8 0	16,84	15,37	-5 7 1	23,23	23,17
-4 8 0	27,97	30,28	1 -7 4	116,82	141,15
0 8 -1	23,58	14,96	1 -7 5	37,78	43,16
0 8 -2	18,34	15,83	2 7 -1	41,17	36,26
0 8 -4	8,79	16,05	3 7 -1	73,49	71,73
1 8 1	91,13	78,90	4 7 -1	62,00	61,47
1 8 2	18,11	23,31	2 7 2	20,29	15,12
1 8 3	39,60	33,18	2 7 3	33,75	31,99
2 8 1	105,94	106,80	2 7 4	70,99	65,91
3 8 1	17,22	14,67	3 7 2	49,10	45,53
1 8 -1	40,41	36,11	4 7 2	31,58	27,69
1 8 -2	76,77	76,14	-1 7 2	100,40	89,01
1 8 -3	54,93	58,35	-2 7 2	136,95	131,92
2 -8 1	62,40	62,30	-4 7 2	18,26	18,49
3 -8 1	53,05	59,94	2 -7 4	20,42	23,37
-1 8 1	35,98	31,17	2 -7 2	44,37	47,51
2 8 -1	29,96	26,80	2 7 -2	29,25	30,45
2 8 2	23,33	25,61	2 7 -3	22,97	20,53
-2 8 2	11,72	11,43	2 7 -4	17,33	20,11
-3 8 2	20,11	24,82	2 7 -5	36,68	45,49
2 8 -2	22,68	26,06	3 -7 2	44,69	56,47
2 8 -3	15,60	17,12	4 -7 2	8,33	14,92
1 -8 2	59,74	65,32	1 7 -2	12,44	9,66
2 -8 2	50,02	60,74	3 7 -2	83,95	97,54
3 -8 2	64,38	78,74	3 8 -1	16,82	21,25
-2 8 3	16,25	18,56	3 8 -2	17,15	22,52

Le diséléniure $Nb Se_2$ présente un réseau cristallin très proche de celui de $Mo Se_2$. La différence est liée à un glissement du métal dans les couches métalliques normales à l'axe d'ordre 6. Ce phénomène est rendu bien apparent si l'on choisit d'effectuer des coupes structurales selon les plans $1\ 1\ \bar{2}\ 0$. La figure 23 en rend compte : en (a) est représenté le réseau de $Nb Se_2$, en (b) nous avons indiqué la translation à considérer, en (c) nous arrivons à $Mo Se_2$.

La non stœchiométrie de $Nb Se_2$ a été étudiée par SELTE, KJEKSHUS (8) et JELLINEK (7). Elle procède d'un mécanisme différent de celui que nous avons observé pour $Mo Se_2$. Une continuité structurale a en effet été observée de $Nb Se_2$ à $Nb_{1,29} Se_2$, le niobium supplémentaire occupant dans la structure des sites de coordinence six primitivement vides. Il nous a semblé particulièrement intéressant d'étudier le comportement de $Nb Se_2$ vis-à-vis d'autres éléments que le niobium : c'est dans cette perspective que nous avons entrepris l'étude de systèmes mettant en œuvre un élément M de la première période de transition ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$).

I - Mode opératoire.

Nous partons d'un séléniure de niobium $Nb Se_2$ stœchiométrique que nous préparons nous-même par chauffage sous vide à $900^\circ C$, en tubes scellés de silice, de mélanges intimes de sélénium et de niobium pulvérulents. Plusieurs

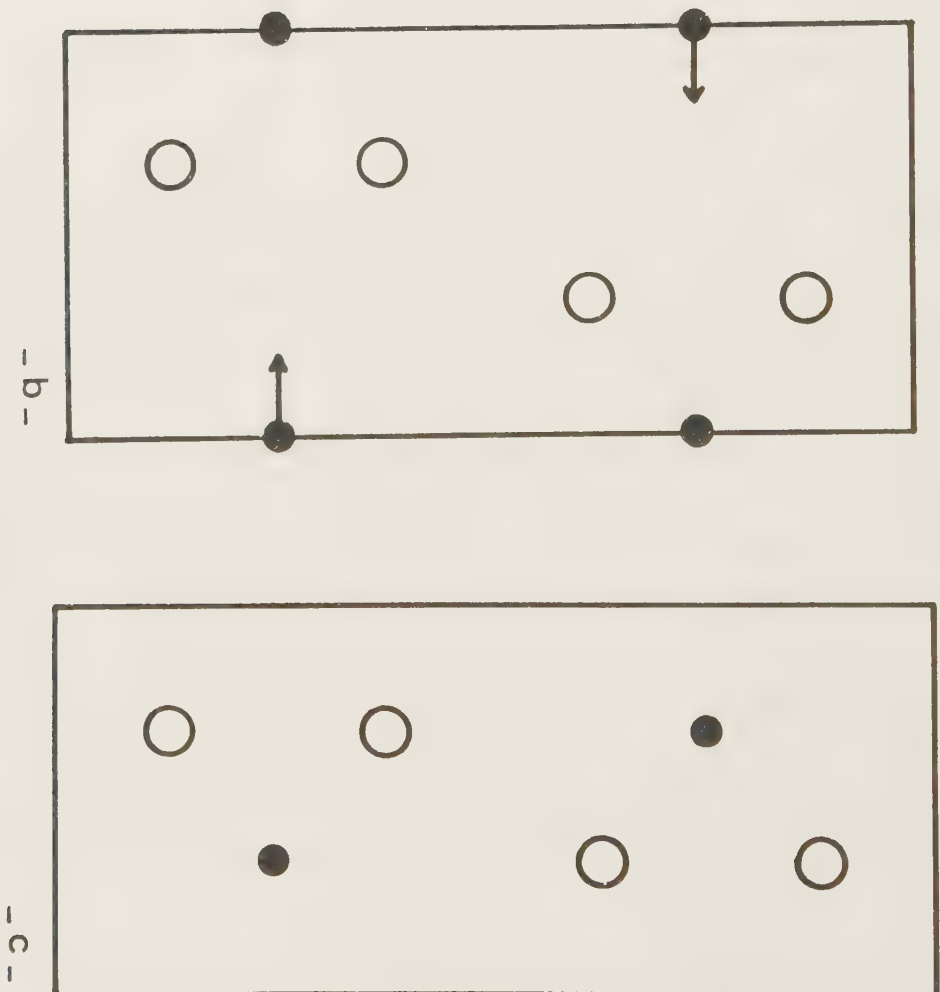
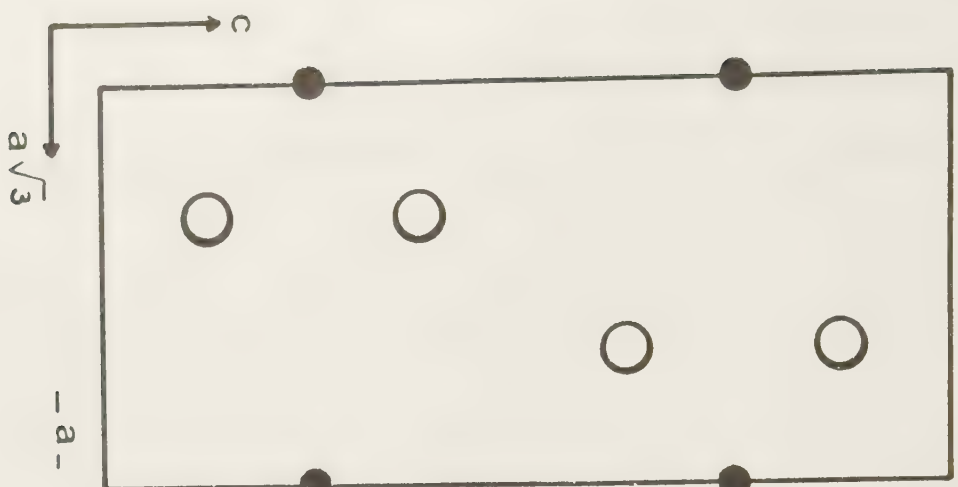
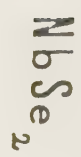


Fig. 23

cycles de chauffage entrecoupés de périodes de refroidissement sont réalisés. Le niobium est un produit commercial Schuchardt à 99,6 %. La mise en œuvre d'un léger excès de sélénium permet l'obtention dans ces conditions d'un diséléniure NbSe_2 stœchiométrique. L'excès de sélénium, non combiné, est éliminé par simple sublimation sous vide à 400 °C.

Les systèmes $\text{M} - \text{NbSe}_2$ ont été étudiés à 1050 °C en tubes scellés de silice en opérant de façon systématique sur des mélanges intimes, finement broyés et pastillés sous pression de 500 Kg/cm², de diséléniure NbSe_2 et du métal M mis en œuvre en quantités progressivement croissantes. Les tubes utilisés sont préalablement recouverts intérieurement d'un mince film de carbone, précaution qui s'est souvent avérée utile au laboratoire pour préserver le mélange réactionnel de toute interaction avec la silice.

L'évolution des systèmes est suivie à la fois par mesure précise des densités et par étude radiocristallographique fine de l'évolution des paramètres à la chambre de Guinier.

A l'exception du titane qui détermine une réduction de NbSe_2 avec formation de séléniures de titane, tous les éléments M mis en œuvre sont à l'origine de systèmes évoluant de façon continue à partir de NbSe_2 .

Un contrôle de composition des échantillons, notamment pour les monocristaux, a été réalisé par voie chimique :

1) Dosage du niobium, du chrome et vanadium.

Ces composés sont attaqués par le perchlorate de potassium fondu ou par l'acide perchlorique concentré, à chaud. Le niobium est oxydé à l'état de Nb_2O_5 , le chrome et le vanadium le sont à l'état de chromate et vanadate. La solution obtenue est filtrée à chaud sur filtre sans cendres. Par calcination à 900 °C en creuset taré, on recueille Nb_2O_5 . Le filtrat est récupéré, il est étendu à 150 cm³; on lui ajoute 7 cm³ d'acide sulfurique 6 N et 1,5 cm³ d'acide orthophosphorique concentré. On dose le chrome et le vanadium, en présence de diphénylamine sulfonée, par une solution 0,1 N de sel de Mohr. La fin du dosage est marquée par un passage au vert pomme de la coloration violette.

2) Dosage du fer, nickel, cobalt et manganèse.

La première partie du dosage est la même dans ces quatre cas. Les composés sont grillés à 800°C en creuset de porcelaine. On pèse le mélange des deux oxydes. Ces oxydes sont traités par l'acide chlorhydrique concentré à chaud de manière à séparer Nb_2O_5 qui est insoluble, des autres qui le sont. Nb_2O_5 est recueilli sur filtre sans cendres et dosé gravimétriquement comme précédemment. Le filtrat est dosé différemment suivant les cas.

a) Cas du fer :

La solution est évaporée presque à sec, de manière à éliminer HCl . On lui ajoute un mélange acide acétique-acétate de sodium de façon à amener le pH entre 2 et 3 et quelques cristaux de persulfate de sodium de manière à faire passer le fer II en fer III. On dose le fer par une solution d'EDTA en présence d'indicateur (acide salicylique à 1 % dans l'alcool). La fin du dosage est marquée par un passage de la coloration du pourpre au jaune.

b) Cas du Nickel et du Cobalt :

La solution chlorhydrique est neutralisée par une solution d'ammoniac aqueux. Le dosage est effectué avec de l'EDTA avec pour indicateur de la murexide, à pH situé entre 5 et 7 dans le cas du cobalt, et pH supérieur à 10 dans le cas du Nickel. La fin du dosage est marquée par un passage de la coloration du jaune orangé au violet.

c) Cas du Manganèse :

Le dosage est aussi fait par l'EDTA, mais en milieu ammoniac aqueux et tartrate double de sodium et de potassium. Le pH doit se situer entre 9,5 et 13. Il faut ajouter un peu d'acide ascorbique qui joue le rôle de réducteur. L'indicateur est du "Tampon indicateur" Merck. La fin du dosage est marquée par un passage de la coloration du rouge au vert.

3) Dosage du sélénium.

Les composés sont attaqués en tubes scellés de pyrex par un mélange ternaire K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2O_2 . Ces tubes sont portés à 450°C pendant douze heures. Après ouverture à la flamme, le mélange obtenu est traité par de l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu est filtré ; on dose le sélénium dans le filtrat par précipitation à l'état élémentaire comme cela a été expliqué précédemment.

II - Système Fe_xNbSe_2 .

Pour des raisons de commodité, nous exposerons d'abord les résultats obtenus dans le cas des systèmes fer– NbSe_2 , cobalt – NbSe_2 et nickel – NbSe_2 .

L'examen d'échantillons fer pulvérulent – NbSe_2 finement broyés et pastillés, puis chauffés à 1050°C pendant plusieurs jours, montre par diffraction X une évolution continue des paramètres cristallographiques de NbSe_2 en fonction de la teneur x en fer. Cette continuité semble se poursuivre jusqu'à des valeurs de x voisines de 0,30. Pour préciser ce point et reconnaître les différents domaines d'homogénéité du système, nous avons d'abord étudié la variation de la densité des échantillons correspondant à la mise en œuvre de quantités croissantes de fer. La figure 24 rend compte de la variation $d = \frac{1}{V} (x)$ observée.

On peut reconnaître deux domaines bien distincts séparés par une cassure très nette de la courbe à la valeur $x = 0,33$. L'extrapolation à $x = 0$ de la première partie de la courbe mène à la densité de NbSe_2 et confirme la continuité structurale que laissaient pressentir les spectres X.

La croissance de densité observée dans ce premier domaine s'accorde avec la courbe théorique que l'on peut déduire d'une hypothèse d'insertion de fer dans le réseau NbSe_2 . Ceci est mis en relief sur la figure 25.

Au-delà de $x = 0,33$ s'étend un domaine biphasé correspondant à la présence de fer libre aux côtés de la phase de composition limite $\text{Fe}_{0,33}\text{NbSe}_2$.

Nous avons étudié à la chambre de Guinier un grand nombre d'échantillons relatifs au domaine d'homogénéité Fe_xNbSe_2 .

Les spectres sont dans tous les cas indexables par référence à NbSe_2 . Les paramètres ont été calculés et affinés pour chaque échantillon. Ceci nous a

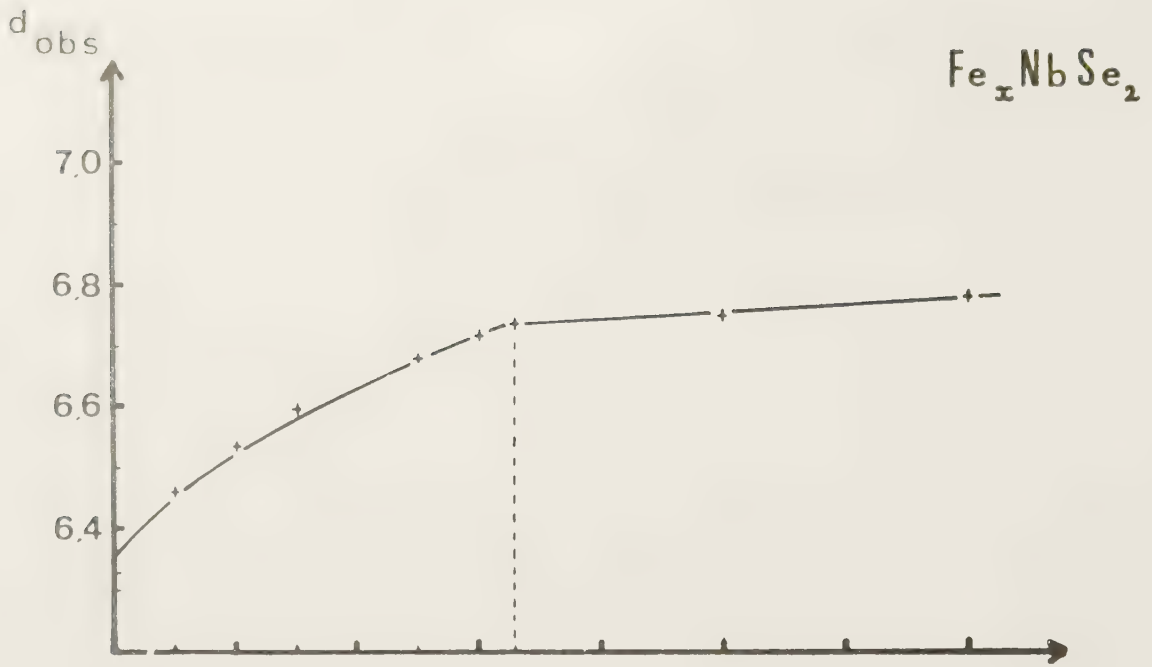


Fig. 24.- d observé - $f(x)$ pour Fe_xNbSe_2 .

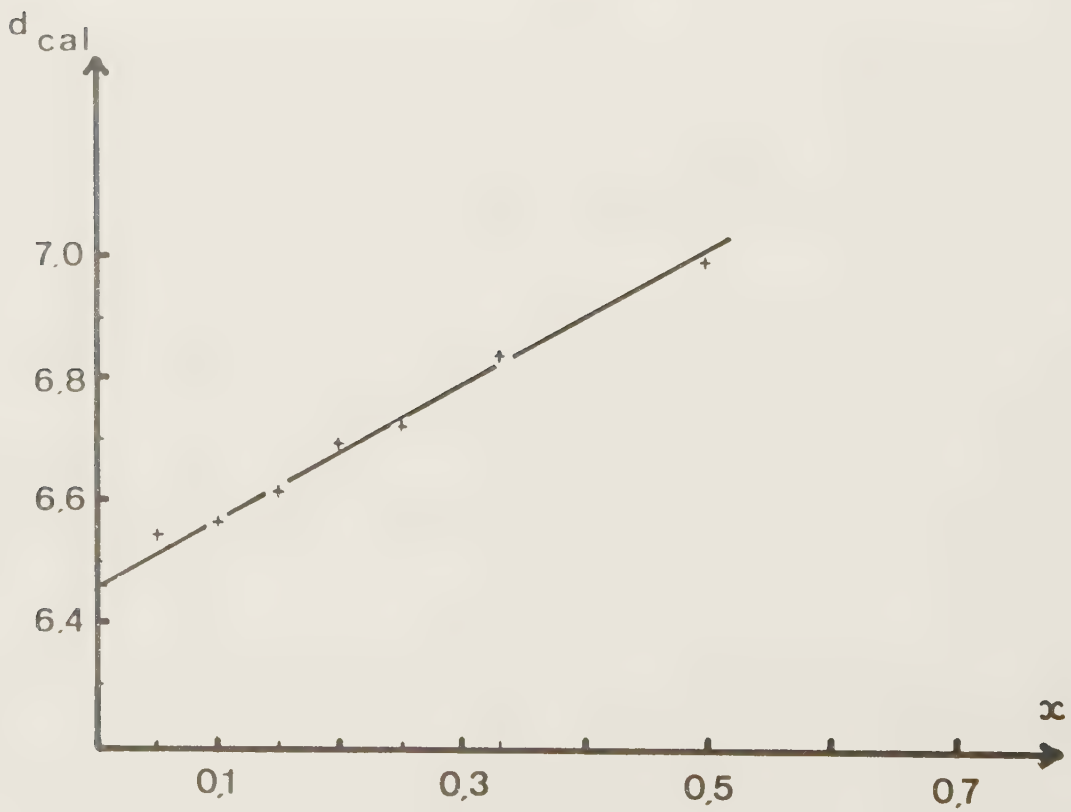


Fig. 25.- d (calculé) = $f(x)$ pour Fe_xNbSe_2 .

permis de tracer les courbes $c = f(x)$ et $a = f(x)$ telles qu'elles apparaissent sur la figure 26. Ces courbes confirment en premier lieu la limite 0,33 : pour des valeurs de x supérieures à 0,33, elles se prolongent en effet par des horizontales $c = \text{constante}$ et $a = \text{constante}$. La loi de variation de c est par ailleurs très différente de celle du paramètre a . c croît de façon continue et dans des proportions notables : l'écart Δc correspondant à $x = 0,33$ vaut $0,15 \text{ \AA}$; a , au contraire, demeure pratiquement constant ($a_{\text{Nb Se}_2} = 3,444 \text{ \AA}$ à $a_{\text{Fe}_{0,33} \text{ Nb Se}_2} = 3,450$). Ceci suggère une pénétration du fer entre feuillets successifs (Nb Se_2). Les forces faibles, assimilées le plus souvent à des liaisons de type Van der Waals, qui maintiennent ces feuillets les uns par rapport aux autres autorisent une telle insertion. Le paramètre a est logiquement peu affecté par ce phénomène mettant en cause l'écartement des feuillets dans la direction c .

Pour les compositions $\text{Fe}_{0,25} \text{ Nb Se}_2$ et $\text{Fe}_{0,33} \text{ Nb Se}_2$, on relève sur les diagrammes de Guinier la présence de raies supplémentaires très fines. Ces raies suggèrent la présence de surstructures pour ces compositions. Comme elles sont indexables dans un système de paramètres $c, 2a$ dans le premier cas et dans un système $c, a\sqrt{3}$ dans le second cas, les surstructures seraient liées à une disposition ordonnée du fer dans les couches normales à l'axe c , c'est-à-dire parallèles au polygone de base de Nb Se_2 . Une indexation mettant en jeu un paramètre c multiple signifierait au contraire une alternance de couches vides et de couches occupées perpendiculairement à l'axe c . Les tableaux IX et X donnent les spectres de Nb Se_2 , $\text{Fe}_{0,25} \text{ Nb Se}_2$ et $\text{Fe}_{0,33} \text{ Nb Se}_2$.

III - Système $\text{Co}_x \text{ Nb Se}_2$.

On retrouve dans ce système, étudié à 1050°C , les caractères essentiels du système fer - Nb Se_2 . La loi de variation de la densité (figure 27) manifeste encore une cassure très nette pour $x = 0,33$. Pour des teneurs plus faibles en cobalt, il y a pénétration dans la structure d'accueil; au-delà de $x = 0,33$, la phase limite $\text{Co}_{0,33} \text{ Nb Se}_2$ coexiste avec du cobalt.

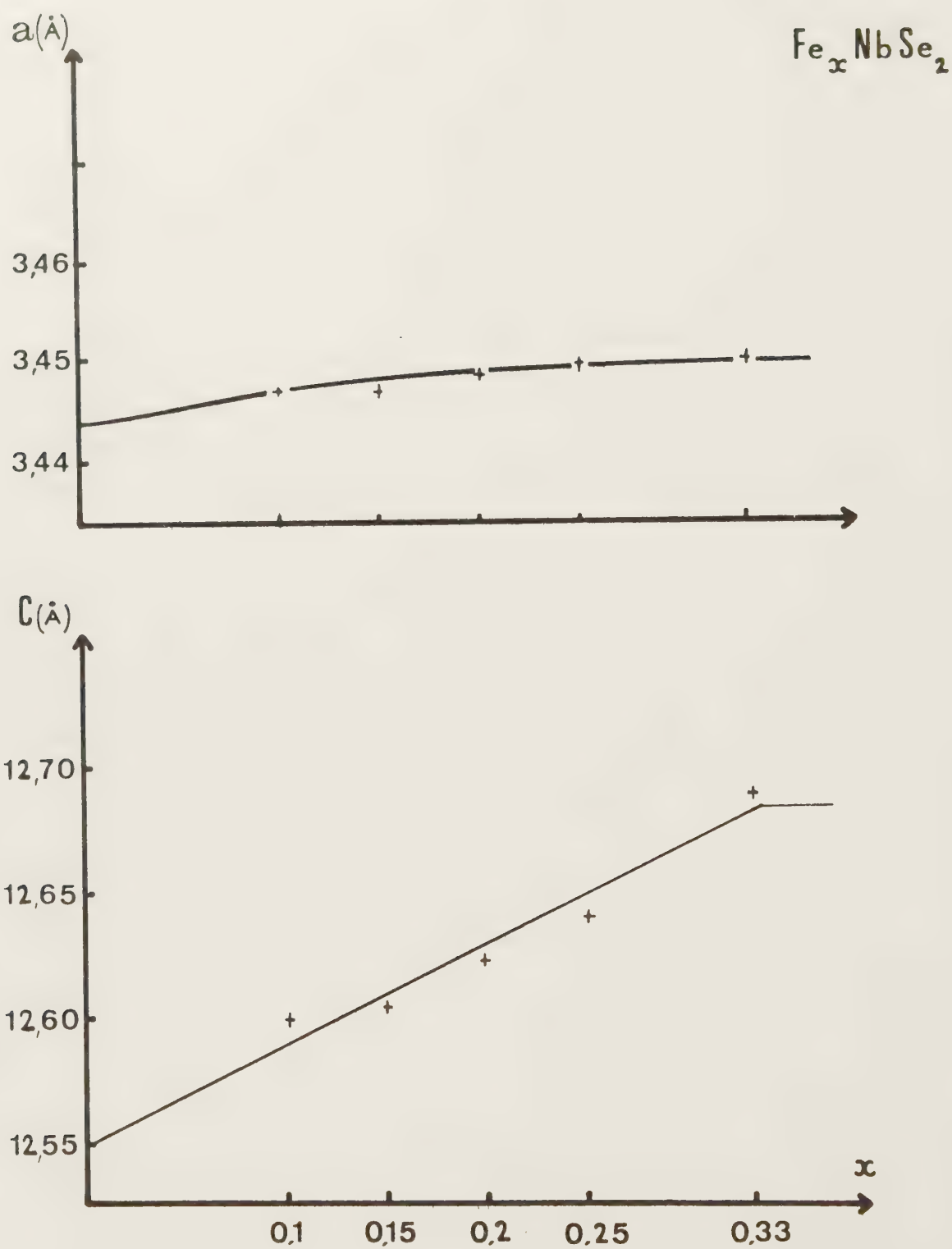
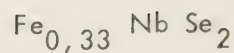
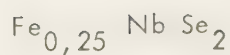


Fig. 26.- $a = f(x)$ $c = f(x)$ pour le système Fe_xNbSe_2 .

Nb Se₂

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
0 0 2	6,301	6,275	f ⁺
1 0 0	2,983	2,983	f
1 0 1	2,903	2,902	F
1 0 2	2,694	2,694	MF
1 0 3	2,428	2,429	M
1 0 4	2,163	2,162	M
1 0 5	1,919	1,921	tf
1 1 0	1,722	1,722	F
1 1 2	1,661	1,661	f-M
0 0 8	1,567	1,569	f-tf
1 0 7	1,534	1,537	tf
1 1 4	1,508	1,510	ttf
2 0 1	1,481	1,481	M
2 0 2	1,450	1,451	M
2 0 3	1,404	1,405	M
2 0 4	1,347	1,347	M
1 1 6	1,329	1,329	f

- TABLEAU IX -



h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
0 0 2	6,295	6,320	f ⁺	0 0 2	6,354	6,345	f
1 0 0	5,958	5,966	f	1 0 1	4,792	4,792	f
1 0 2	4,329	4,338	f	1 1 0	2,987	2,988	f ⁺
1 0 3 } 1 1 0 }	3,440	{ 3,442 3,444	f	1 1 1	2,909	2,908	TF
0 0 4	3,149	3,160	f	1 1 2 } 1 0 4 }	2,704	{ 2,703 2,705	M
1 1 2	3,023	3,024	f	2 0 1	2,535	2,535	f
2 0 0	2,982	2,983	f ⁺	1 1 3	2,439	2,440	M
2 0 1	2,904	2,903	F	1 1 4	2,177	2,175	M
2 0 2	2,696	2,698	F	0 0 6	2,116	2,115	f
2 0 3	2,433	2,435	F	1 1 5	1,934	1,934	fM
1 1 4	2,324	2,329	tf	3 0 0 } 1 1 6 }	1,730	{ 1,725 1,726	TF
2 1 0	2,256	2,255	f	3 0 2	1,666	1,665	M
2 1 1	2,219	2,220	f	0 0 8	1,585	1,586	tf
2 0 4	2,167	2,169	F	1 1 7	1,549	1,550	f
2 1 2	2,124	2,124	f	3 0 4 } 1 0 8 }	1,515	{ 1,515 1,517	tf
0 0 6	2,103	2,107	f	2 2 0	1,494	1,494	tf
3 0 0	1,989	1,989	f	2 2 1	1,484	1,484	f
3 0 1	1,964	1,964	f	2 2 2	1,455	1,454	M
2 0 5	1,925	1,929	f ⁺	2 2 3	1,410	1,409	M
3 0 2	1,898	1,897	tf	2 2 4 } 2 0 8 }	1,353	{ 1,352 1,352	M ⁺
2 0 6 } 2 2 0 }	1,725	{ 1,721 1,722	TF	3 0 6	1,337	1,337	f ⁺
2 2 2	1,662	1,662	M	2 2 5	1,288	1,287	f
0 0 8	1,576	1,580	fM	2 2 6	1,220	1,220	f
2 0 7	1,541	1,545	fM				
2 2 4	1,512	1,512	f				
4 0 0	1,492	1,492	tf				
4 0 1	1,482	1,481	MF				
4 0 2	1,452	1,452	MF				
4 0 3	1,407	1,406	MF				

- TABLEAU X -

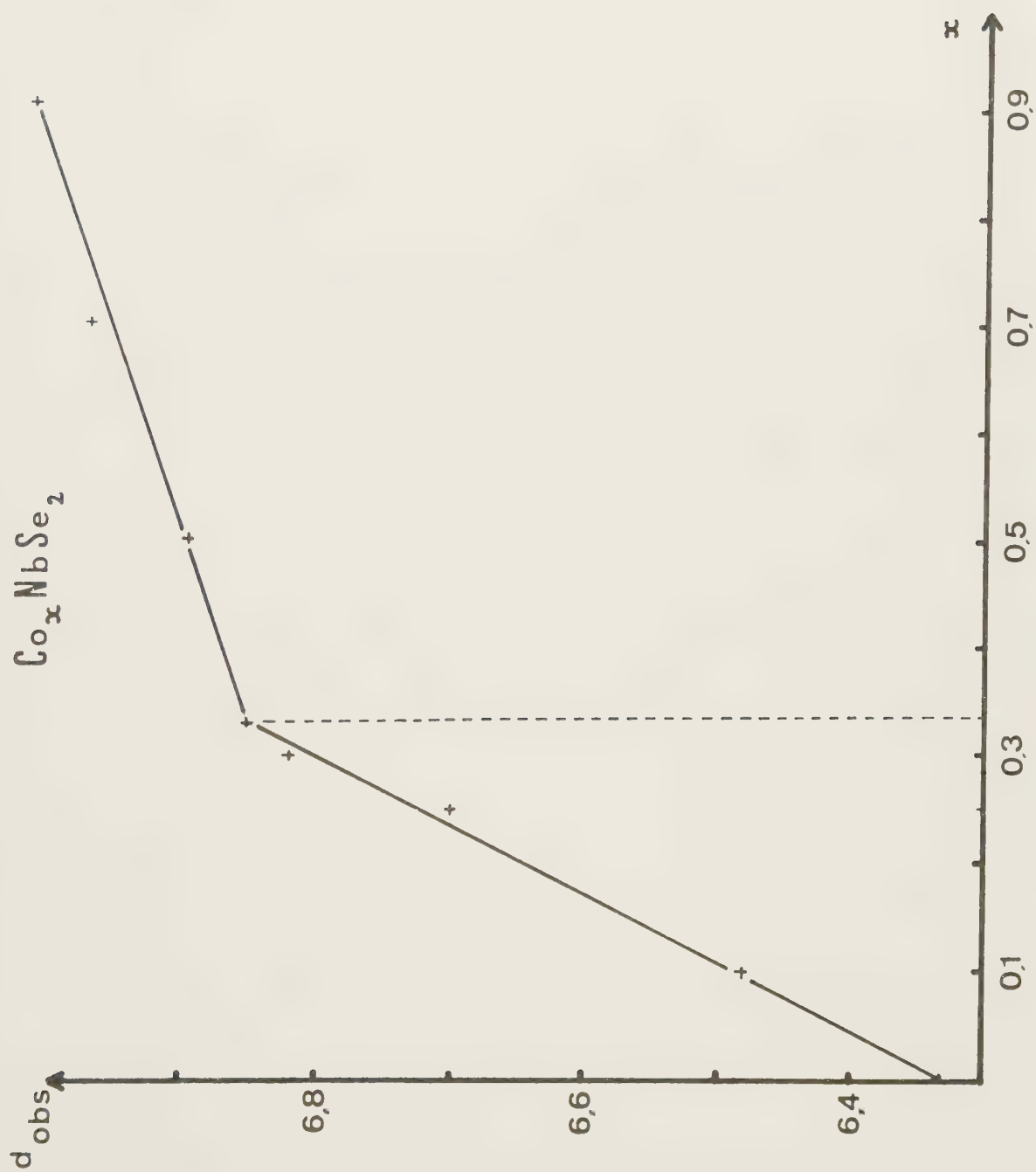


Fig. 27.- $d_{(obs.)} = f(x)$ pour Co_xNbSe_2 .

L'évolution des paramètres se fait de façon fort différente de ce qui a été observé dans le cas du fer. Les courbes $c = f(x)$ et $a = f(x)$ tracées sur la figure 28 font apparaître une contraction de c et non une augmentation comme dans le cas précédent. c passe ainsi par un minimum pour $x = 0,25$. a au contraire subit une exaltation, assez faible d'ailleurs. Cette loi de variation suggère plusieurs remarques :

— Il est apparemment tout à fait illogique qu'une contraction du paramètre c de Nb Se_2 puisse intervenir alors que du cobalt pénètre dans la structure. Il faut admettre que deux facteurs agissant contradictoirement se manifestent : un facteur géométrique lié à la taille de l'inséré, un facteur électrostatique d'attraction entre couches chargées Co^{n+} et feuillets ionisés $(\text{Nb Se}_2)^{n-}$. Cette interprétation, établie par DANOT et ROUXEL (32) pour les systèmes $\text{M}_x \text{Ti S}_2$, demande à être vérifiée dans le cas présent. Cependant, l'expansion dans la direction a milite en faveur d'une telle interprétation.

— Le minimum pour $x = 0,25$ correspond à l'établissement d'une surstructure. Des variations maximum ou minimum de volume figurent parmi les phénomènes physiques susceptibles d'accompagner l'établissement d'un ordre cristallographique. Les diagrammes de Guinier permettent de reconnaître une surstructure en $2a, c$ pour $\text{Co}_{0,25} \text{Nb Se}_2$ et en $a\sqrt{3}, c$ pour $\text{Co}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ (Tableau XI).

IV - Système $\text{Ni}_x \text{Nb Se}_2$.

A 1050°C , ce système est extrêmement proche du précédent. La variation $d = f(x)$ situe encore la limite de la pénétration du nickel dans Nb Se_2 à $x = 0,33$ (figure 29). Au-delà se manifeste un domaine biphasé nickel - $\text{Ni}_{0,33} \text{Nb Se}_2$. Les paramètres c et a subissent une variation comparable à celle présentée dans le cas du cobalt (figure 30). Le tableau XII rend compte des diagrammes de poudre relatifs à $\text{Ni}_{0,25}$ et $\text{Ni}_{0,33}$.

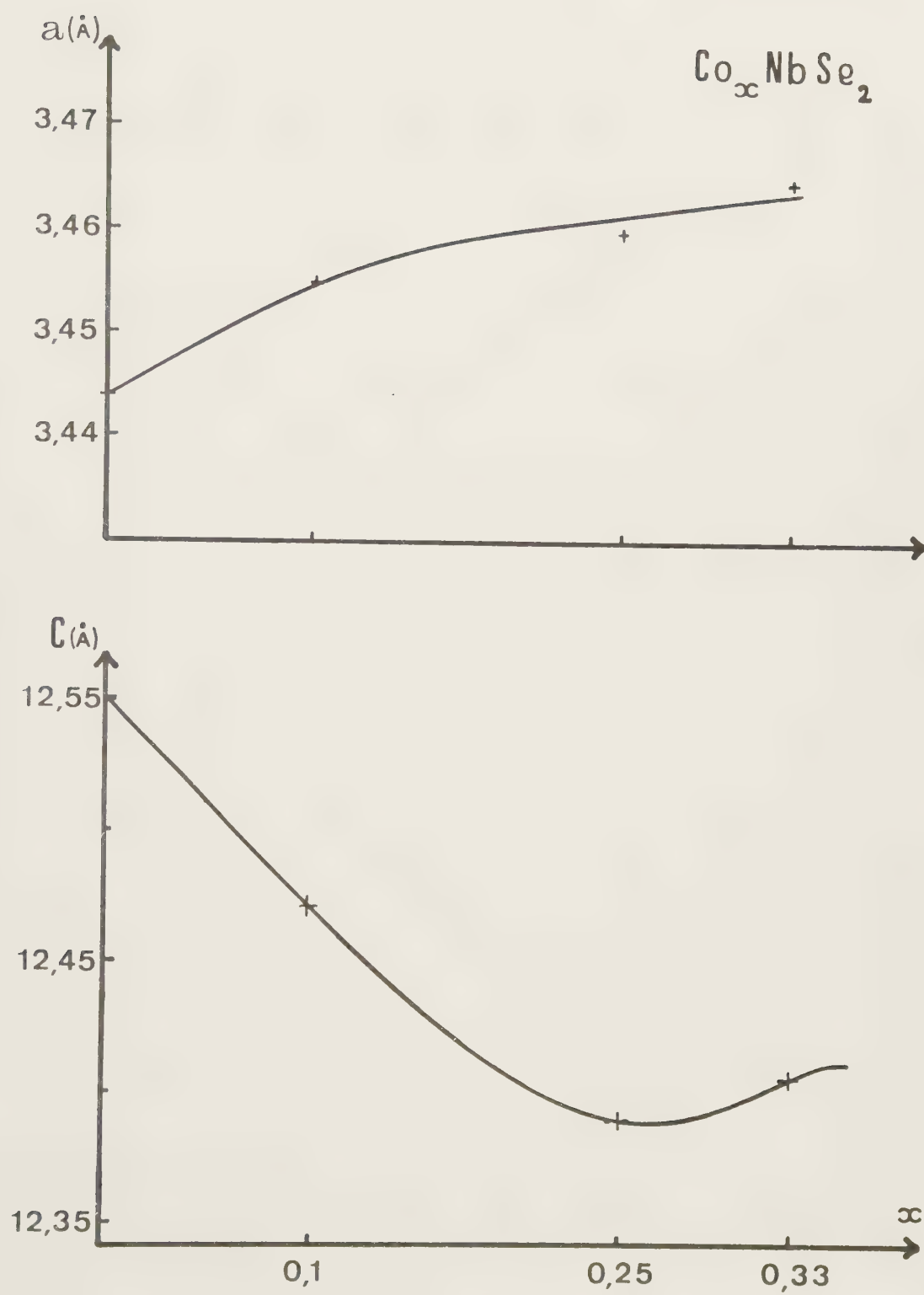


Fig. 28 .- a et $c = f(x)$ pour Co_xNbSe_2 .

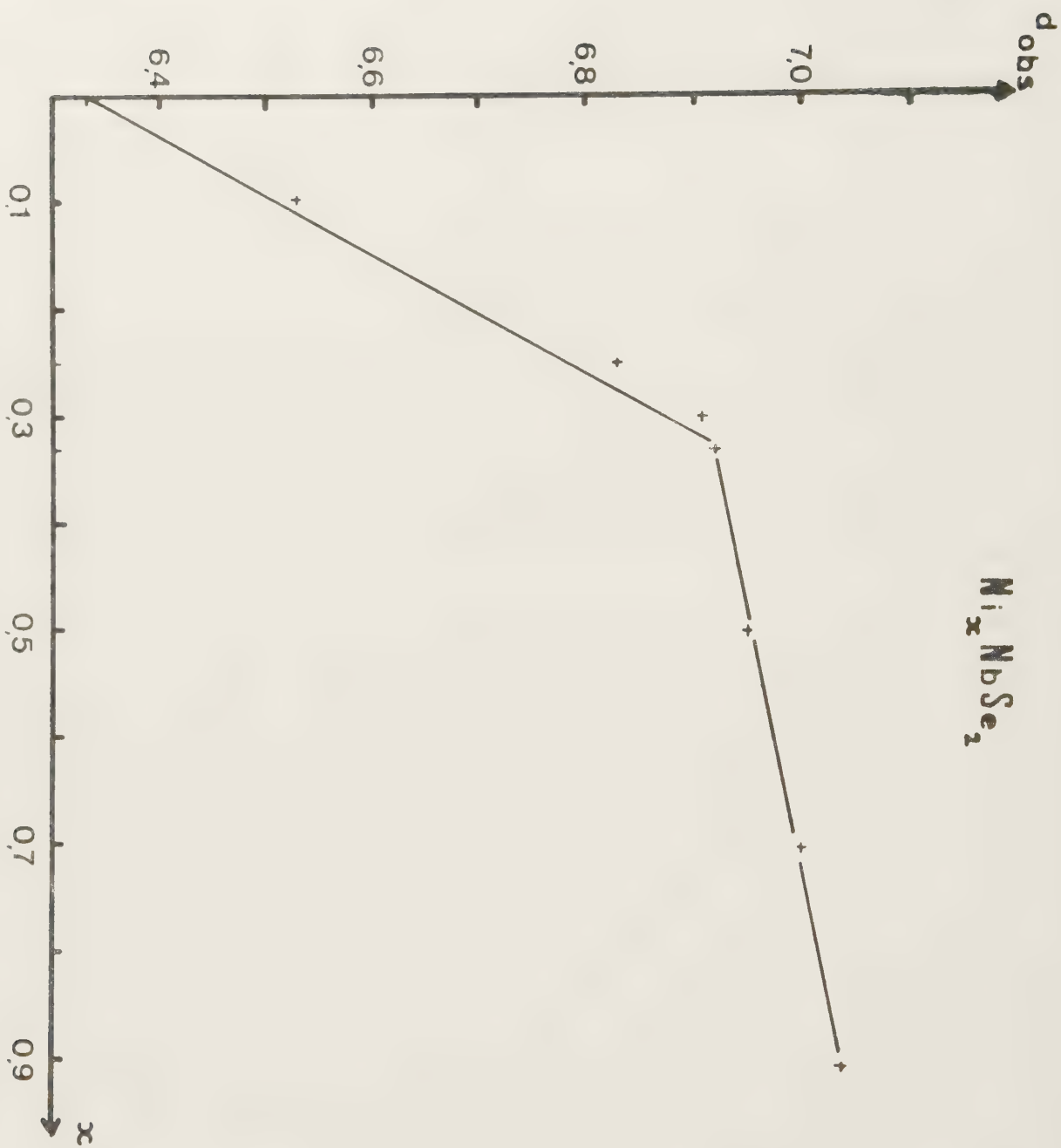


Fig. 29. - $d_{\text{(obs.)}} = f(x)$ pour Ni_xNbSe_2 .

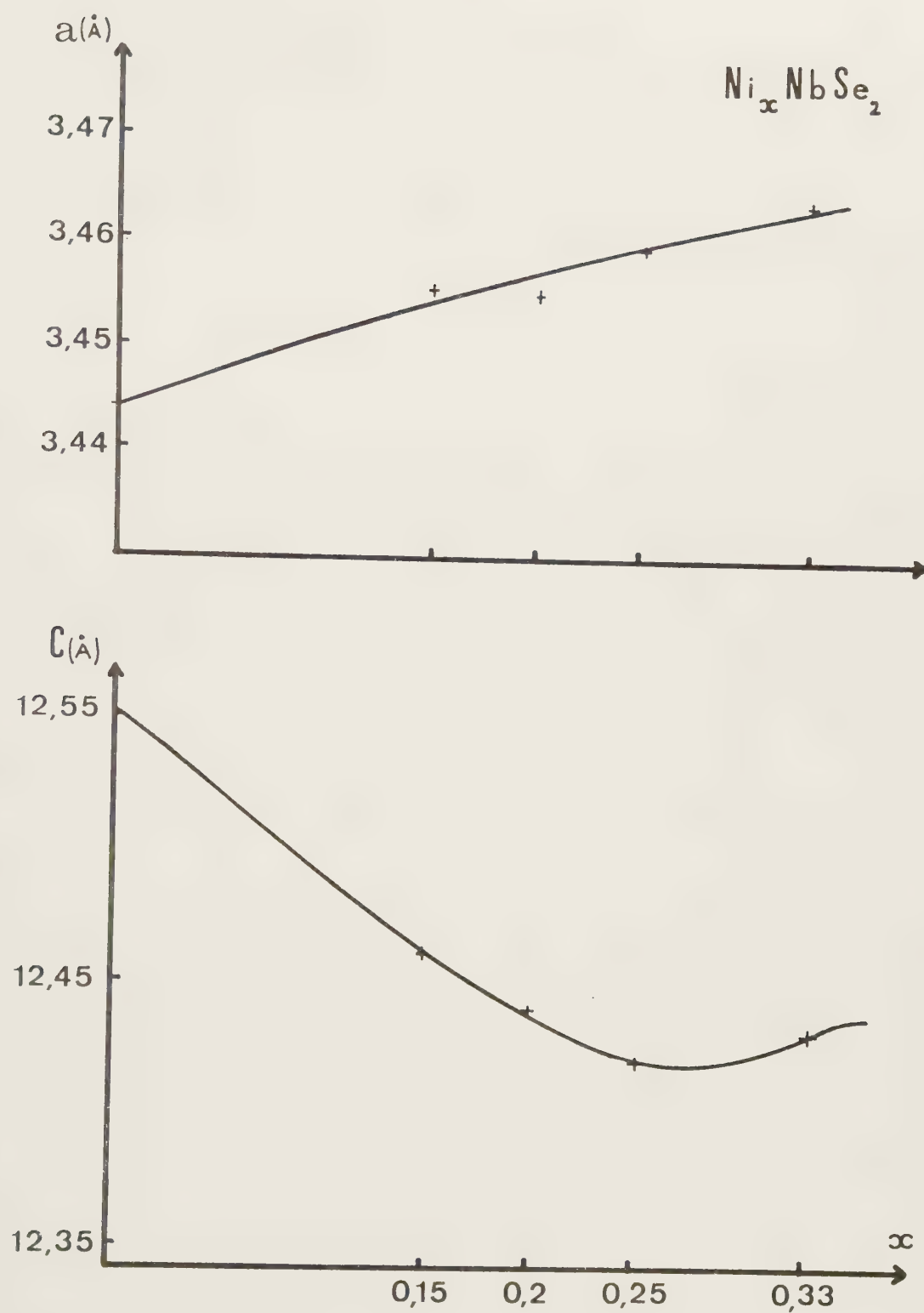


Fig. 30 a et $c = f(x)$ pour $Ni_x Nb Se_2$.

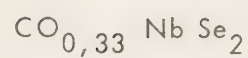
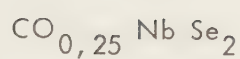
Le fait que le paramètre c décroisse pour Ni et encore plus pour Co alors qu'il augmente pour Fe indique un affaiblissement de l'effet d'ordre géométrique. Ceci ne saurait valablement s'expliquer par les rayons ioniques normaux des éléments ($\text{Fe}^{++} = 0,74 \text{ \AA}$, $\text{Co}^{++} = 0,72 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{++} = 0,69 \text{ \AA}$ ou $\text{Fe}^{+++} = 0,64 \text{ \AA}$, $\text{Co}^{+++} = 0,63 \text{ \AA}$). Un effet de champ cristallin est à envisager. Nous reviendrons sur ce point au chapitre VI.

V - Système Mn_xNbSe_2 .

Le manganèse ne s'écarte des cas précédents que par un comportement différent au-delà de la limite $\text{Mn}_{0,33}\text{NbSe}_2$. La courbe $d = f(x)$ tracée à partir d'échantillons préparés à 1050°C (figure 31) ne présente pas au-delà de cette valeur une pente positive conformément à ce qui se passerait pour un mélange $\text{Mn} + \text{Mn}_{0,33}\text{NbSe}_2$. Les spectres X réalisés alors mettent en évidence la présence de sélénure de manganèse MnSe aux côtés de Nb_3Se_4 . On peut décrire :



Les courbes $c = f(x)$ et $a = f(x)$ montrent une croissance régulière de ces paramètres en fonction de la teneur x en manganèse dans tout le domaine d'homogénéité (fig. 32). Cette observation que nous reprendrons dans les discussions d'ensemble du chapitre VI, confirme la nécessité d'envisager un effet de champ cristallin. Le tableau XIII donne les spectres de $\text{Mn}_{0,25}\text{NbSe}_2$, qui est une surstructure $2a, c$, et de $\text{Mn}_{0,33}\text{NbSe}_2$, surstructure $a\sqrt{3}, c$.



h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o
0 0 2	6,210	6,195	M	0 0 2	6,227	6,203	M
1 0 0	6,001	5,993	f ⁺	1 0 1	4,806	4,793	tf
1 0 2	4,311	4,307	tf	0 0 4	3,107	3,101	ttf
1 1 0	3,459	3,460	f	1 1 0	3,000	3,001	f ⁺
0 0 4	3,101	3,097	ttf	1 1 1	2,917	2,916	TF
1 1 2	3,015	3,021	tf	1 1 2	2,702	2,701	F
2 0 0	2,995	2,996	M	1 1 3	2,428	2,429	MF ⁺
2 0 1	2,914	2,913	TF	1 1 4	2,156	2,156	F
2 0 2	2,690	2,698	F ⁺	0 0 6	2,068	2,068	f
2 0 3	2,425	2,425	MF	1 1 5	1,913	1,912	f ⁺
2 1 0	2,264	2,265	f	2 0 5	1,796	1,794	f ⁺
2 1 1	2,227	2,228	ttf	3 0 0	1,731	1,732	TF
2 0 4	2,153	2,154	F ⁺	3 0 2	1,668	1,666	M
2 1 2	2,127	2,127	f ⁺	0 0 8	1,551	1,551	f ⁺
0 0 6	2,065	2,065	f	1 1 7	1,525	1,526	f ⁺
3 0 1	1,972	1,972	ttf	2 2 1	1,487	1,489	M
2 0 5	1,909	1,909	f ⁺	2 2 2	1,456	1,458	M
3 0 2	1,901	1,901	ttf	2 2 3	1,408	1,410	M
2 2 0	1,729	1,730	TF	2 2 4	1,349	1,351	MF
2 0 6	1,699	1,700	ttf				
2 2 2	1,665	1,666	M				
0 0 8	1,547	1,549	tf				
2 0 7	1,523	1,524	f ⁺				
4 0 1	1,486	1,487	M ⁺				
4 0 2	1,455	1,456	M				
4 0 3	1,407	1,408	M				

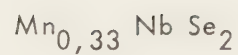
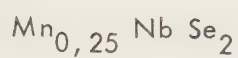
- TABLEAU XI -

Ni_{0,25} Nb Se₂

Ni_{0,33} Nb Se₂

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
0 0 2	6,223	6,210	f	0 0 2	6,238	6,215	f
1 0 0	5,986	5,992	tf	1 0 1	4,804	4,794	ttf
1 1 0	3,458	3,459	ttf	0 0 4	3,106	3,108	ttf
1 1 2	3,019	3,022	ttf	1 1 0	3,000	3,000	M
2 0 0	2,996	2,996	f ⁺	1 1 1	2,916	2,916	TF
2 0 1	2,912	2,912	TF	1 1 2	2,701	2,702	F
2 0 2	2,698	2,698	F	1 1 3	2,429	2,430	MF
2 0 3	2,427	2,427	MF	1 1 4	2,159	2,158	F
2 1 0	2,263	2,265	ttf	3 0 0	1,731	1,732	TF
2 1 1	2,226	2,228	ttf	3 0 2	1,668	1,668	f
2 0 4	2,157	2,156	F	2 2 1	1,488	1,489	M
2 1 2	2,129	2,128	ttf	2 2 2	1,457	1,458	f ⁺
0 0 6	2,070	2,070	ttf	2 2 3	1,409	1,410	f ⁺
3 0 1	1,970	1,972	ttf	2 2 4	1,350	1,351	M
2 0 5	1,913	1,912	tf				
2 2 0	1,728	1,730	TF				
2 2 2	1,665	1,666	M				
2 0 7 } 2 1 6 }	1,527	{ 1,527 1,528	ttf				
4 0 1	1,486	1,487	M				
4 0 2	1,455	1,456	f ⁺				
4 0 3	1,407	1,409	f ⁺				
4 0 4	1,348	1,349	M				

- TABLEAU XII -



h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
0 0 2	6,458	6,481	M	0 0 2	6,539	6,566	M
1 0 0	5,960	5,988	ttf	1 0 1	4,793	4,828	ttf
1 0 1	5,433	5,436	ttf	1 1 0	2,997	2,997	F
1 0 2	4,382	4,398	ttf	1 1 1	2,923	2,922	M
1 1 0	3,451	3,457	ttf	1 1 2	2,726	2,727	M
0 0 4	3,231	3,241	ttf	1 1 3	2,474	2,473	M
1 1 2	3,039	3,050	tf	2 0 3	2,235	2,233	ttf
2 0 0	2,994	2,994	f	1 1 4	2,213	2,214	M ⁺
2 0 1	2,917	2,917	F	1 1 5	1,976	1,975	f
2 0 2	2,718	2,718	M	2 1 0	1,965	1,962	tf
2 0 3	2,460	2,461	M	1 1 6	1,769	1,768	ttf
2 1 0	2,264	2,263	tf	3 0 0	1,733	1,731	F
2 1 1	2,225	2,229	ttf	3 0 2	1,675	1,673	f ⁺
2 0 4	2,198	2,199	MF	1 1 7	1,591	1,590	tf
0 0 6	2,159	2,160	ttf	2 2 1	1,491	1,489	M
3 0 1	1,969	1,973	tf	2 2 2	1,462	1,461	fM
2 0 5	1,960	1,960	f	2 2 3	1,419	1,418	fM
2 0 6	1,753	1,752	tf	2 2 4	1,365	1,363	M
2 2 0	1,729	1,729	F				
2 2 2	1,670	1,670	fM				
0 0 8	1,620	1,620	f				
2 0 7	1,578	1,575	f				
4 0 1	1,487	1,487	M				
4 0 2	1,458	1,458	fM				
4 0 3	1,415	1,414	fM				
4 0 4	1,360	1,359					

- TABLEAU XIII -

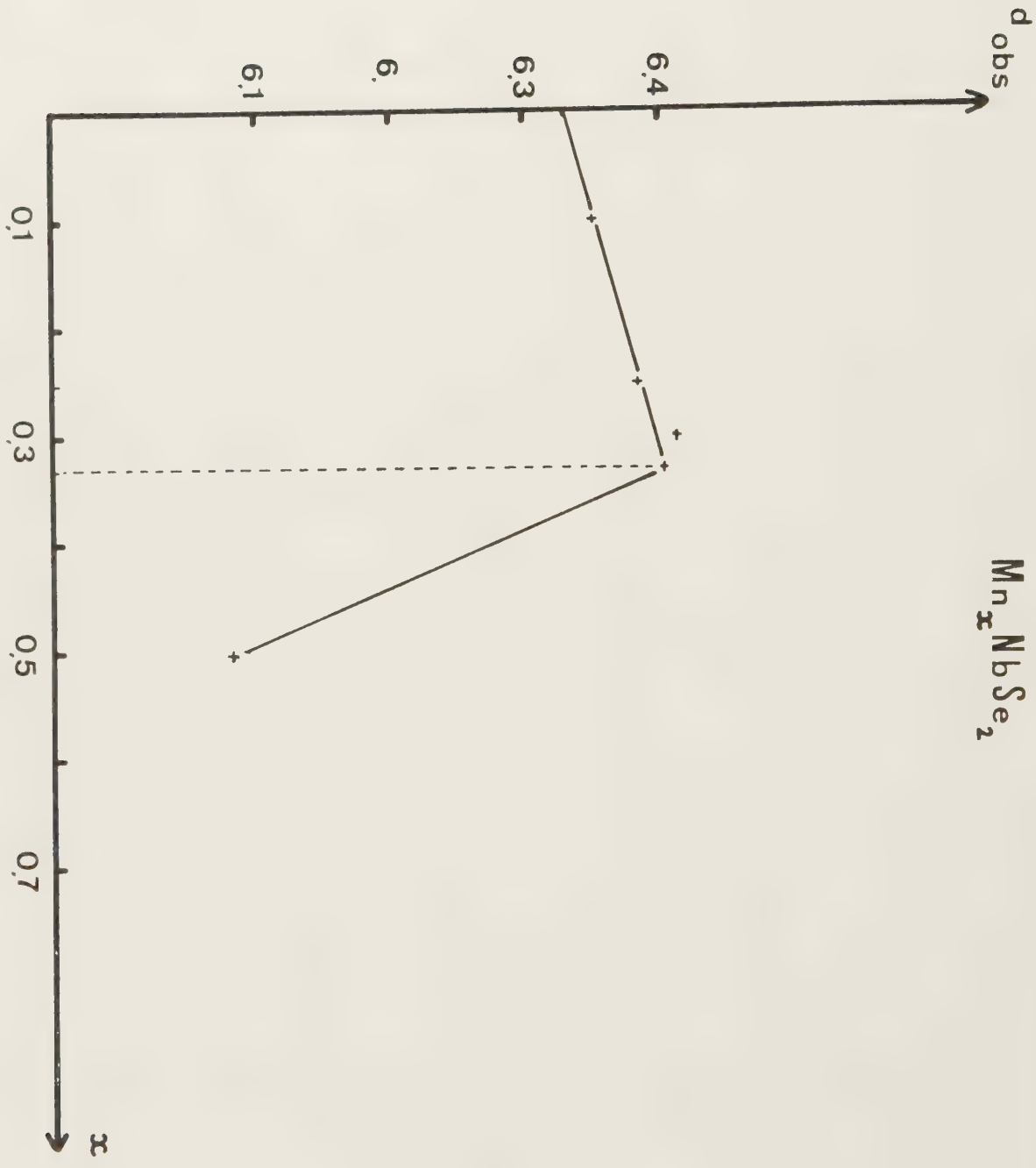


Fig. 31. - $d_{\text{obs.}} = f(x)$ pour Mn_xNbSe_2 .

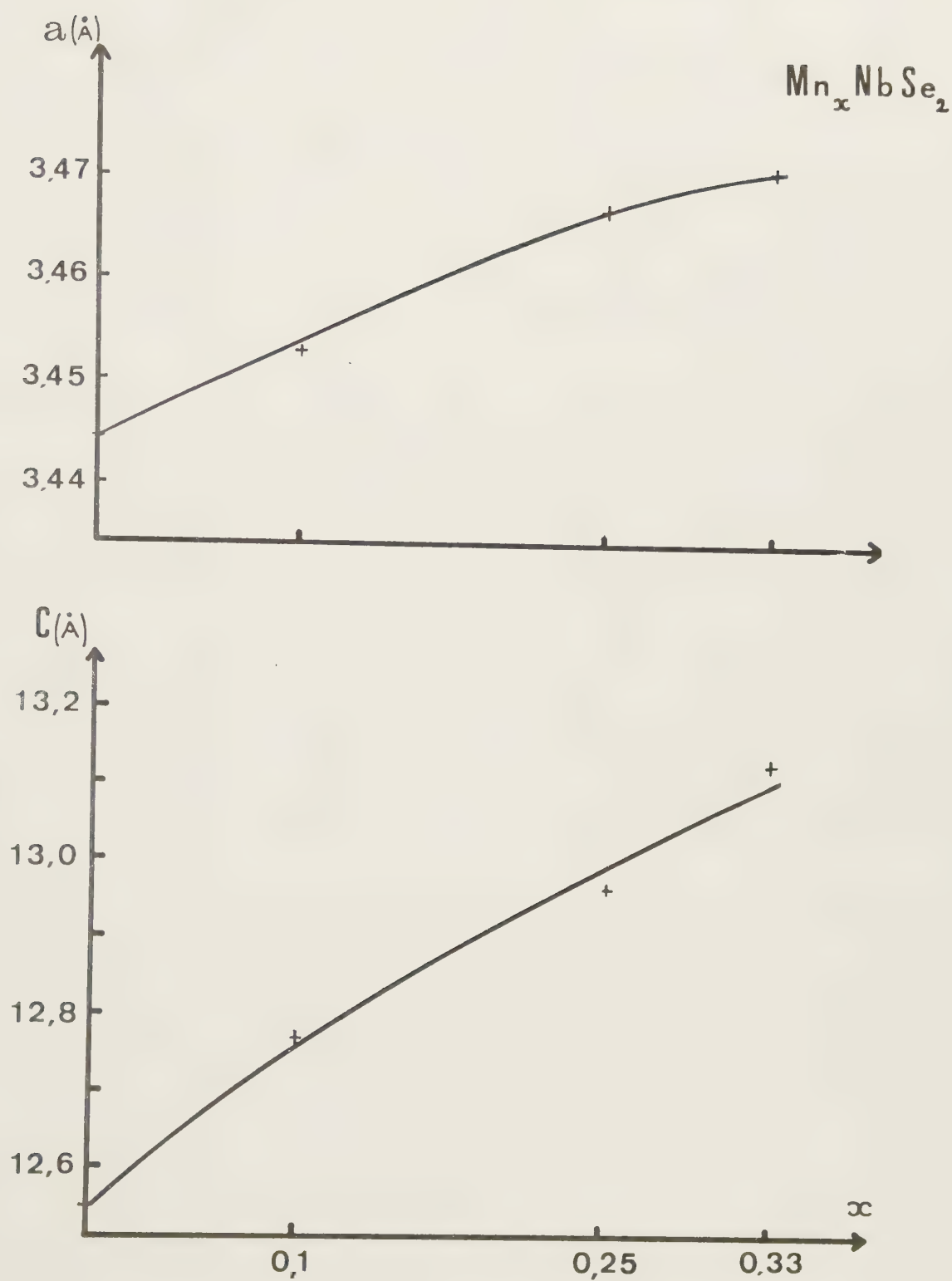


Fig. 32.- a et $c = f(x)$ pour Mn_xNbSe_2 .

VI - Système Vanadium Nb Se₂ et Chrome Nb Se₂ . .

Ces deux systèmes présentent un comportement commun qui diffère sensiblement de celui des autres cas étudiés. Sur les courbes de densité (fig. 33 et 34), nous retrouvons tout d'abord, jusqu'aux compositions V_{0,33} Nb Se₂ et Cr_{0,33} Nb Se₂, le domaine d'homogénéité observé dans tous les autres systèmes. Les variations de paramètres déterminées à l'aide de la chambre de Guinier sont données sur les figures 35 et 36. Pour les compositions M_{0,25} Nb Se₂ et M_{0,33} Nb Se₂, les surstructures 2a, c et $a\sqrt{3}$, c se manifestent (tableaux XIV et XV).

Pour les valeurs de x supérieures à 0,33, les diagrammes X indiquent d'abord la présence d'une nouvelle phase aux côtés de la forme limite M_{0,33} Nb Se₂. Le système de raies caractéristiques de cette phase se renforce particulièrement en intensité pour les valeurs de x se situant dans l'intervalle 0,50 - 0,66. Au-delà, des séléniures de vanadium ou de chrome coexistent aux côtés de cette nouvelle phase. Les courbes de densité ne nous permettent pas de définir avec précision la composition du nouveau dérivé, en raison d'une dispersion assez sensible des résultats dans chacun des domaines biphasés encadrant la nouvelle phase. Pour lever cette ambiguïté, nous nous sommes attachés à essayer de faire grossir des cristaux du nouveau composé, afin de les isoler et d'en faire l'analyse.

Des cristaux en forme d'aiguilles ont été obtenus par transport sous pression de brome (gradient thermique 900 - 1050°C). La quantité de ces cristaux n'ayant pas été suffisante pour en faire un dosage chimique, leur composition a été déterminée à la microsonde de Castaing. Cette méthode a d'autre part l'avantage de faire connaître la composition du cristal étudié et non la composition moyenne d'un ensemble de cristaux.

Dans les deux cas, les échantillons répondaient à la formation M Nb₂ Se₄. Les spectres Debye-Scherrer sont donnés dans le tableau XVI. L'obtention de monocristaux nous a incités par ailleurs à préciser la caractérisation cristallographique. La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite par la méthode de Laue par transmission : V_{0,50} Nb Se₂ et Cr_{0,50} Nb Se₂ sont mono-

$\text{Cr}_{0,25} \text{Nb Se}_2$ $\text{Cr}_{0,33} \text{Nb Se}_2$

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o
0 0 2	6,271	6,294	M	0 0 2	6,331	6,337	M
1 0 0	*5,954	5,971	f ⁺	1 0 0	5,167	5,168	f
1 0 2	*4,320	4,332	tf	1 0 2	3,992	4,005	ttf
1 1 0	*3,447	3,447	f	0 0 4	3,167	3,168	ttf
0 0 4	3,140	3,147	tf	1 1 0	2,982	2,984	f ⁺
1 1 2	*3,021	3,023	tf	1 1 1	2,905	2,904	TF
2 0 0	2,985	2,985	f ⁺	1 1 2	2,700	2,700	F ⁺
2 0 1	2,905	2,905	TF	1 1 3	2,438	2,437	F ⁺
2 0 2	2,697	2,697	F ⁺	1 1 4	2,173	2,172	TF
2 0 3	2,432	2,433	F ⁺	0 0 6	2,121	2,112	f
2 1 0	*2,258	2,257	f	1 1 5	1,932	1,932	M
2 1 1	*2,223	2,221	ttf	1 1 6	1,723	1,724	TF ⁺
2 0 4	2,166	2,166	F ⁺	3 0 0		1,723	
2 1 2	*2,125	2,124	f	3 0 2	1,662	1,662	M ⁺
0 0 6	2,095	2,098	f	0 0 8	1,585	1,584	f ⁺
3 0 1	*1,967	1,966	tf	1 1 7	1,548	1,548	M
2 0 5	1,924	1,925	f ⁺	2 0 7	1,482	1,483	MF
2 2 0	1,725	1,724	TF	2 2 1		1,482	
2 2 2	1,664	1,662	M	2 2 2	1,452	1,452	M
0 0 8	1,572	1,573	f ⁺	2 2 3	1,407	1,407	M
2 0 7	1,539	1,540	f ⁺	2 2 4	1,350	1,350	F
4 0 1	1,484	1,482	M ⁺	2 0 8		1,351	
4 0 2	1,454	1,452	M	3 0 6	1,335	1,335	f ⁺
4 0 3	1,408	1,406	M				
4 0 4	1,350	1,349	F				

- TABLEAU XIV -

$V_{0,25} \text{ Nb Se}_2$

$V_{0,33} \text{ Nb Se}_2$

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _o
0 0 2	6,336	6,335	f ⁺	0 0 2	6,377	6,345	f ⁺
1 1 1	3,329	3,333	f	1 0 1	4,817	4,812	tf
0 0 4	3,164	3,167	tf	0 0 4	3,177	3,173	f
2 0 0	2,991	2,991	tf	1 1 0	3,003	3,002	f ⁺
2 0 1	2,914	2,911	F	1 1 1	2,923	2,922	F
2 0 2	2,706	2,705	MF	1 1 2	2,714	2,714	MF
2 0 3	2,441	2,441	M	2 0 1	2,548	2,547	f
2 0 4	2,175	2,175	MF	1 1 3	2,448	2,449	M ⁺
0 0 6	2,110	2,112	tf	1 1 4	2,180	2,181	F
2 0 5	1,933	1,933	f ⁺	0 0 6	2,115	2,115	f
2 2 0	1,728	1,727	F	1 1 5	1,938	1,939	M
2 2 2	1,666	1,666	fM	3 0 0	1,732	1,733	F
0 0 8	1,583	1,584	fM	3 0 2	1,670	1,672	M
2 0 7	1,548	1,549	fM	0 0 8	1,586	1,586	M
2 2 4	1,516	1,516	tf	1 1 7	1,551	1,553	M
4 0 0	1,495	1,496	tf	1 0 8	1,519	1,517	tf
4 0 1	1,485	1,485	M	3 0 4		1,521	
4 0 2	1,456	1,456	M	2 2 0	1,498	1,501	tf
4 0 3	1,410	1,410	M	2 2 1	1,489	1,491	M
4 0 4	1,353	1,353	M ⁺	2 2 2	1,456	1,461	M
				2 2 3	1,413	1,415	M
				2 2 4	1,355	1,357	M ⁺

- TABLEAU XV -

$V_{0,5} Nb Se_2$

$Cr_{0,5} Nb Se_2$

$d_{obs.}$	I/I_o	$d_{obs.}$	I/I_o
6,146	M	6,139	M
5,517	f^+	5,485	f^+
3,496	ttf	3,497	tf
3,358	f	3,343	f^+
3,146	ttf	3,133	f
3,054	ttf	3,036	f
2,838	fM	2,841	M
2,765	fM	2,748	TF
2,755	F	2,704	f^+
2,720	f	2,651	f^+
2,663	M	2,323	tf
2,306	tf	2,300	f
2,287	f^+	2,275	M
2,270	f	2,258	f^+
2,237	M	2,243	M
2,186	M^+	2,183	F
2,153	M^+	2,152	tf
2,055	ttf	2,141	F
2,004	f^+	2,074	tf
1,892	ttf	2,053	M
1,799	F	2,048	f
		1,998	f^+
		1,894	M
		1,792	F^+

- TABLEAU XVI -

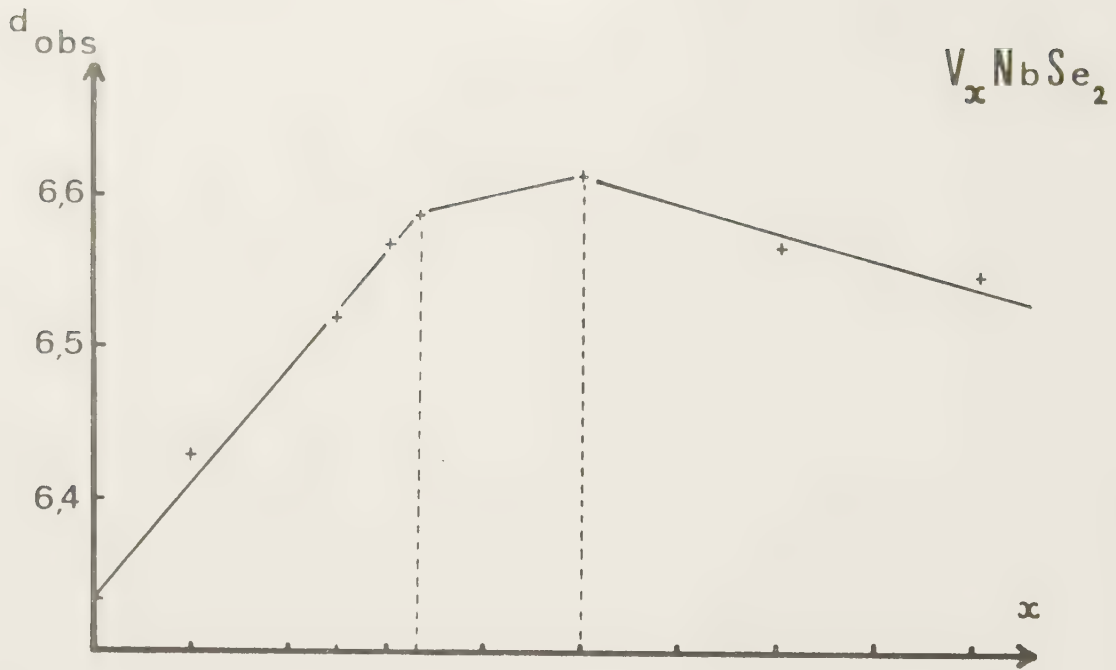


Fig. 33 .- $d_{(observé)} = f(x)$ pour $V_x Nb Se_2$.

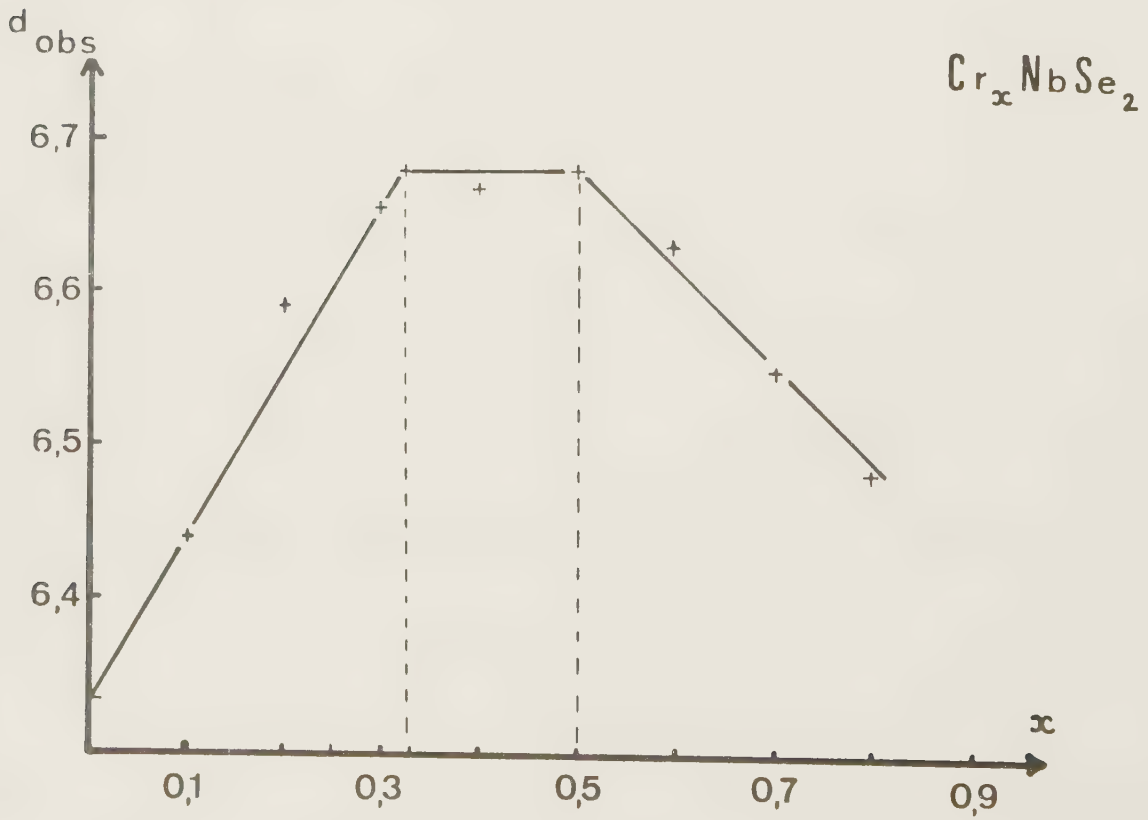


Fig. 34 .- $d_{(observé)} = f(x)$ pour $Cr_x Nb Se_2$.

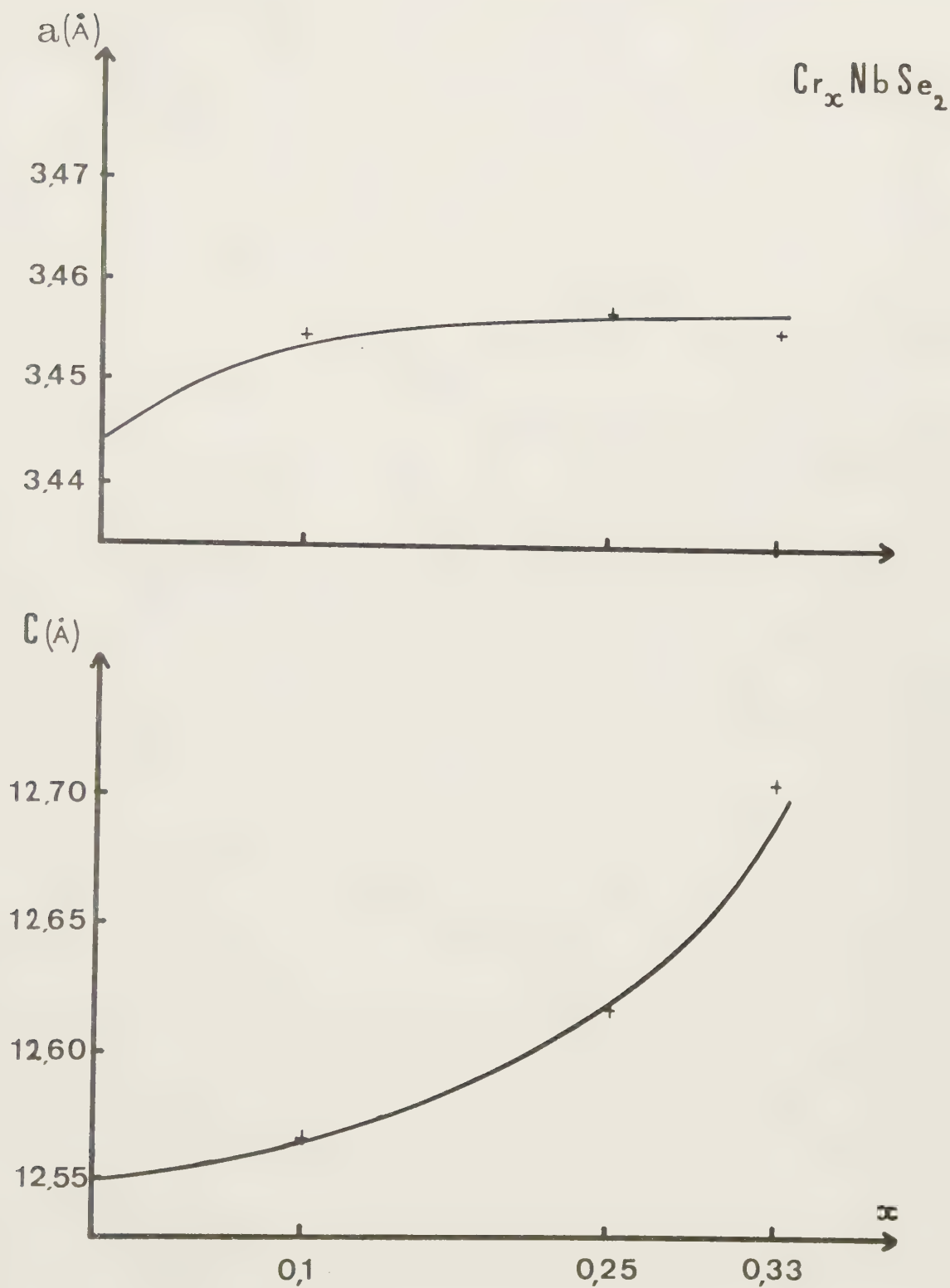


Fig. 35 a et $c = f(x)$ pour Cr_xNbSe_2 .

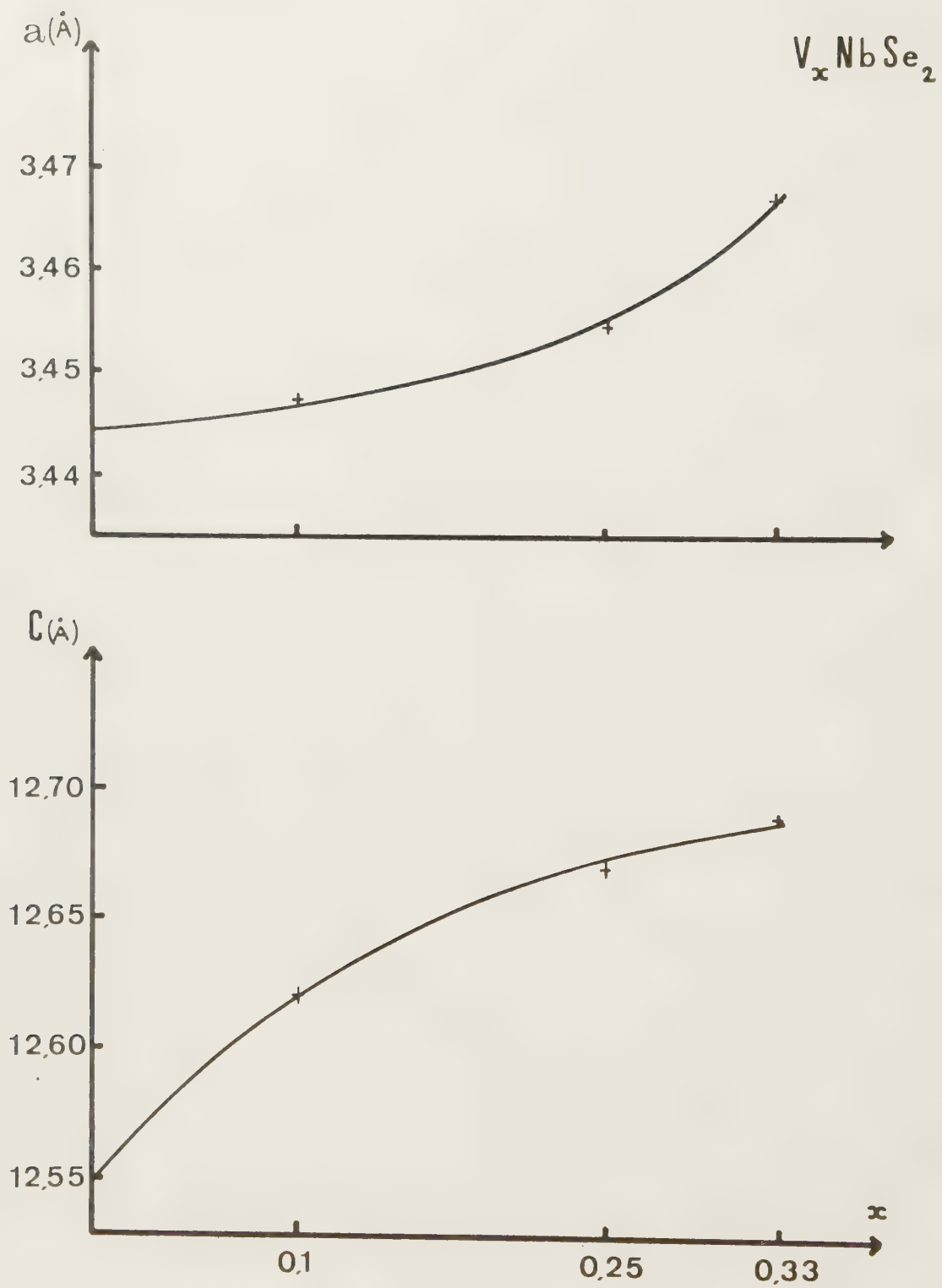


Fig. 36 a et $c = f(x)$ pour $V_x NbSe_2$.

cliniques, groupe de Laue $2/m$. On remarque d'autre part l'extinction systématique des raies pour lesquelles $h + k \neq 2n$, ceci laisse donc le choix entre les trois groupes spaciaux $C2$, Cm et $C2/m$. Les diagrammes de Weissenberg et de Buerger ont permis de déterminer les paramètres. Après affinage sur spectres de poudres, leurs valeurs sont les suivantes :

$V_{0,50} Nb Se_2$	$a = 14,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$
	$b = 3,500 \pm 0,005 \text{ \AA}$
	$c = 6,292 \pm 0,007 \text{ \AA}$
	$\beta = 118^\circ 35' \pm 10'$
$Cr_{0,50} Nb Se_2$	$a = 14,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$
	$b = 3,475 \pm 0,005 \text{ \AA}$
	$c = 6,296 \pm 0,007 \text{ \AA}$
	$\beta = 118^\circ 42' \pm 10'$

Les densités mesurées pour $Cr_{0,50} Nb Se_2$ et $V_{0,50} Nb Se_2$ sont respectivement 6,70 et 6,65. Les densités calculées sont de 6,83 et 6,80. Ces valeurs sont compatibles avec la présence de quatre motifs $M_{0,50} Nb Se_2$ par maille élémentaire.

VII - Conclusions.

L'évolution continue observée dans les divers systèmes $M_x Nb Se_2$ permet de les envisager en quelque sorte comme des solutions solides des éléments M dans l'édifice $Nb Se_2$.

L'observation des résultats permet de formuler quelques remarques :

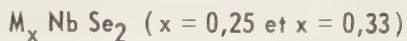
1 — La limite supérieure atteinte pour x se situe à $x = 0,33$. Lors de l'étude de système $M_x NbS_2$, J. ROUXEL, A. LE BLANC et A. ROYER (33) ont observé une phase hexagonale comparable dont la limite correspond à $x = 0,50$. Cette phase est d'ailleurs précédée dans ce cas d'une autre, de symétrie rhomboédrique et que nous ne retrouvons pas ici. Les limites respectives 0,33 et 0,50 s'accordent bien avec les résultats obtenus par SELTE et KJEKSHUS (8) lors de l'étude de la non stœchiométrie de NbS_2 et de $NbSe_2$. Ces auteurs ont en effet établi l'existence de domaines $Nb_{1+x}S_2$ et $Nb_{1+x}Se_2$ avec pour valeurs maximum de x respectivement 0,45 et 0,29. Le réseau du séléniure accueille moins de métal excédentaire que le réseau de sulfure. Les valeurs de nos limites confirment ce résultat.

2 — Dans la suite continue correspondant à $0 \leq x \leq 0,33$, les valeurs $x = 0,25$ et $x = 0,33$ semblent jouer un rôle particulier. On observe alors sur le spectre de très fines raies supplémentaires dont l'indexation est possible en prenant un jeu de paramètres multiples de ceux de $NbSe_2$. Ce fait suggère l'apparition d'un état ordonné : nous allons consacrer le chapitre suivant à l'étude particulière des compositions $M_{0,25}NbSe_2$ et $M_{0,33}NbSe_2$.

3 — L'étude des systèmes $M_x NbS_2$ par J. ROUXEL et A. LE BLANC fait apparaître une variation du paramètre c mais une conservation de a . Dans les phases $M_x NbSe_2$ a présente au contraire des variations, faibles par rapport à celles de c , mais cependant significatives. Les mêmes différences de comportement ont été notées dans les systèmes $Nb_{1+x}S_2$ et $Nb_{1+x}Se_2$.

CHAPITRE V

ETUDE STRUCTURALE DES SOLUTIONS SOLIDES



MISE EN EVIDENCE DE DEUX TYPES D'ORDRE

Dans chaque système $M_x \text{ Nb Se}_2$ étudié, nous avons pu constater une évolution continue des paramètres cristallographiques depuis $x = 0$ (Nb Se_2) jusqu'à $x = 0,33$. Il est clair par conséquent que l'édifice obtenu dérive directement du réseau de Nb Se_2 . En vue de préciser la position prise par l'élément M , nous avons tenté la préparation d'échantillons monocristallins. Les essais ont été réalisés pour des compositions "ponctuelles" mettant en œuvre l'élément M dans un rapport simple par rapport à Nb Se_2 . On sait que ces compositions sont susceptibles de mener à des états ordonnés plus favorables en général à l'obtention d'échantillons monocristallins. Un résultat positif a été obtenu pour divers échantillons $M_{0,25} \text{ Nb Se}_2$ ($M \text{ Nb}_4 \text{ Se}_8$) et $M_{0,33} \text{ Nb Se}_2$ ($M \text{ Nb}_3 \text{ Se}_6$).

Nous avons opéré par "transport sous pression d'iode" : les échantillons $M_x \text{ Nb Se}_2$ additionnés d'iode sont placés dans un long tube silice (35 cm) dont on scelle, sous vide, l'extrémité libre. Le mélange ainsi constitué est à l'une des extrémités du tube, on le porte à 1100°C . L'autre extrémité est également à 1100°C cependant qu'une étroite zone centrale est maintenue à 1000°C . Le système ayant été maintenu dans ces conditions pendant quatre jours, on observe, après ouverture, la présence dans la partie centrale de beaux cristaux brillants noirs sous la forme de plaquettes hexagonales pouvant atteindre 5 à 8 mm de diamètre (cliché C).

La composition des cristaux a été vérifiée par analyse chimique. Les deux compositions $M_{0,25}$ et $M_{0,33}$ apparaissent comme privilégiées. C'est ainsi que le chauffage d'échantillons pulvérulents $M_x \text{ Nb Se}_2$ avec $x < 0,25$ mène systématiquement à des cristaux $M_{0,25}$ et à une phase $M_x \text{ Nb Se}_2$ appauvrie en élément M. Entre $M_{0,25} \text{ Nb Se}_2$ et $M_{0,33} \text{ Nb Se}_2$ on obtient un mélange des deux types de cristaux. Le chauffage de mélanges de l'élément M pulvérulent et de Nb Se_2 mène pour des teneurs en élément M supérieures à $x = 0,33$, uniquement à des cristaux $M_{0,33}$ conformément à la limite de phase signalée au chapitre IV : ainsi, en chauffant un mélange $0,50 \text{ Fe} + \text{Nb Se}_2$ obtient-on $\text{Fe}_{0,33} \text{ Nb Se}_2$.

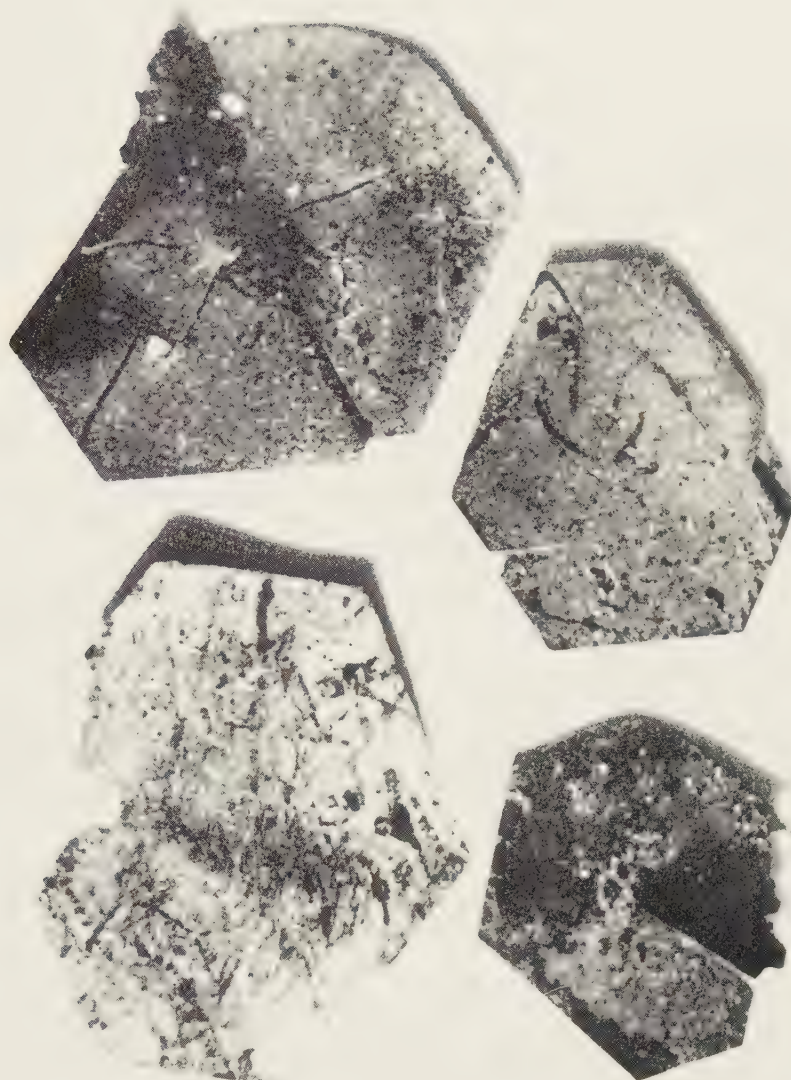
I - Etude de la structure $M_{0,25} \text{ Nb Se}_2$.

L'étude a été menée dans le cas de $\text{Cr}_{0,25} \text{ Nb Se}_2$ dont les cristaux présentaient la meilleure qualité. La symétrie observée sur spectres de Laue par transmission est bien hexagonale. La vérification de ce fait n'est pas sans intérêt quand on sait que de très faibles distorsions monocliniques sont pratiquement la règle dans des systèmes tels que $M_x \text{ Ti S}_2$ (34). Les angles observés, de l'ordre de $90^\circ 07'$ ou $90^\circ 10'$ donnent à l'édifice une symétrie très proche de la symétrie orthohexagonale et la seule étude des diagrammes de poudre pourrait laisser supposer une maille hexagonale. Dans le cas présent, la continuité observée depuis Nb Se_2 ($x = 0$) rendait toutefois un tel phénomène très improbable. Sur les diagrammes de Buerger et de Weissenberg (fig.37, 38a, 38b) apparaissent clairement des taches de surstructure qui conduisent à attribuer aux paramètres les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 6,895 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 12,588 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

soit, si l'on désigne par a' et c' les paramètres de Nb Se_2 :

$$a \simeq 2a' \quad \text{et} \quad c \simeq c'.$$



CLICHE C - Cristaux de $\text{Cr}_{0.25}\text{NbSe}_2$
Grandissement de 50

Le spectre Debye-Scherrer de $\text{Cr}_{0,25}\text{NbSe}_2$ a été donné dans le tableau XIV. Les raies caractérisant la surstructure $2a'$, c' sont signalées par un astérisque. L'examen des indices de Miller attribués aux différentes distances interréticulaires permet de relever la seule condition suivante : les taches d'indices $h\ h\ 2\bar{h}\ l$ n'existent que pour $l = 2n$. Aucune autre condition n'est imposée aux taches $h\ k\ i\ l$. Les groupesspaciaux possibles sont $P\ 6_3\ 2\ 2$, $P\ 6_3\ mc$, $P\ 6_3/mmc$ et $P\ \bar{6}\ 2\ c$. La densité mesurée, $d = 6,52$, implique la présence de 8 motifs $\text{Cr}_{0,25}\text{NbSe}_2$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 6,762$).

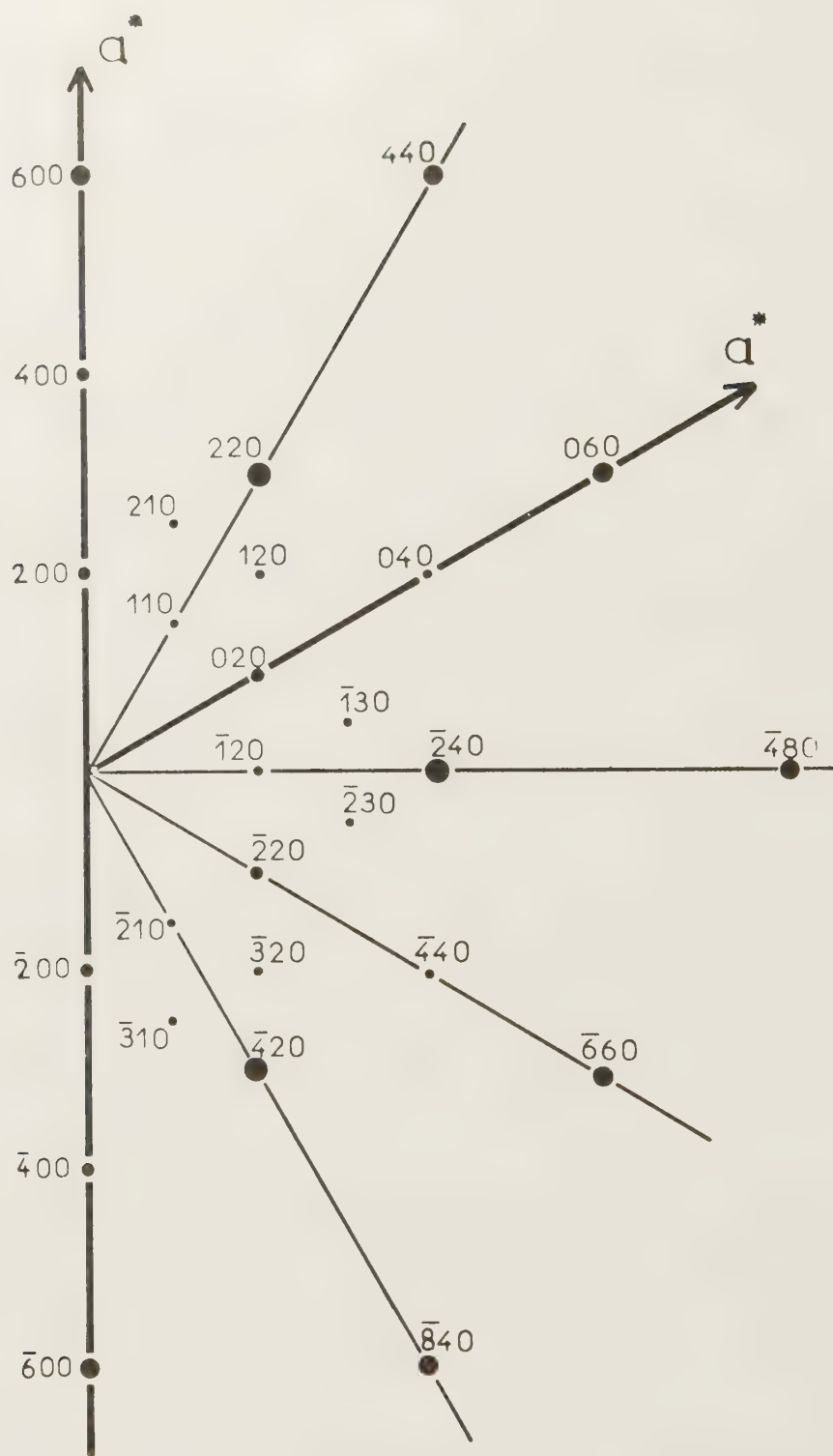
Nous avons réalisé les projections de Patterson parallèlement à l'axe C , projections susceptibles de faire apparaître clairement les positions prises par l'inséré, puisque la surstructure en $2a'$ observée traduit un ordre dans les plans $0\ 0\ l$. Pour les différentes séries de plans $h\ k\ l$, nous avons mesuré le noircissement des taches de diffraction obtenues sur diagrammes de Weissenberg intégrés. Les mesures ont été faites à l'aide d'un microdensitomètre Nonius.

Le cliché D représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan xy , effectuée au photosommateur de Von Eller :

$$P(u, v) = \frac{1}{S} \sum_{h\ k} \left| F_{h\ k\ 0} \right|^2 \cos 2\pi (h\ u + k\ v)$$

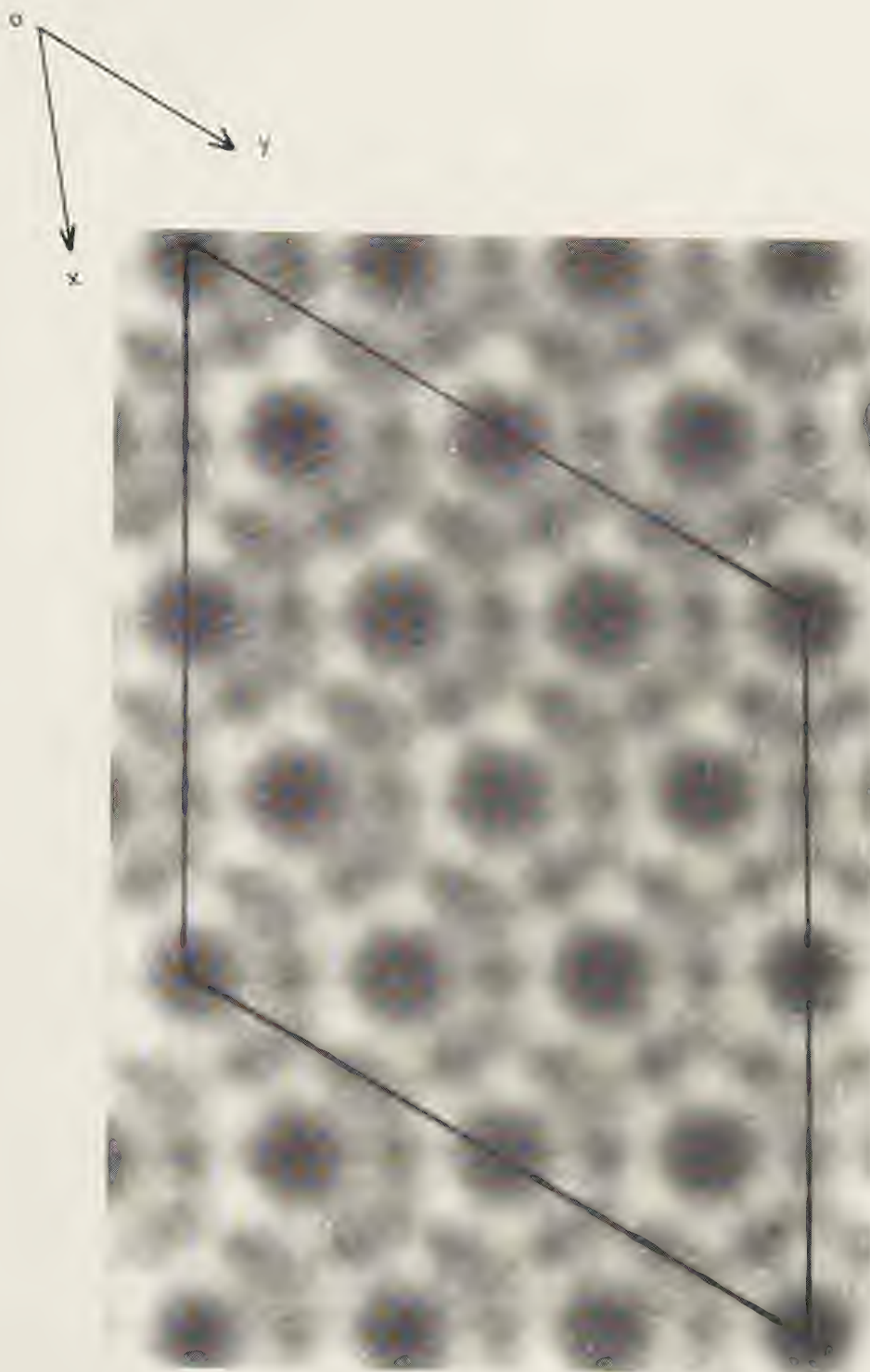
L'examen des diagrammes de Patterson, en accord avec la continuité structurale constatée de NbSe_2 à $\text{M}_{0,25}\text{NbSe}_2$, nous permet d'envisager deux hypothèses structurales dérivées d'un empilement hexagonal de sélénium, analogue à celui qui forme le squelette de NbSe_2 lui-même.

Ces deux hypothèses ont déjà fait l'objet d'une discussion de Jellinek dans le cas de phases $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ (35). Cet auteur a en effet considéré deux arrangements possibles (fig 39 a et b). Ces deux arrangements homométriques correspondent respectivement aux formulations $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ et $\text{Nb}_{2-y}\text{S}_2$.

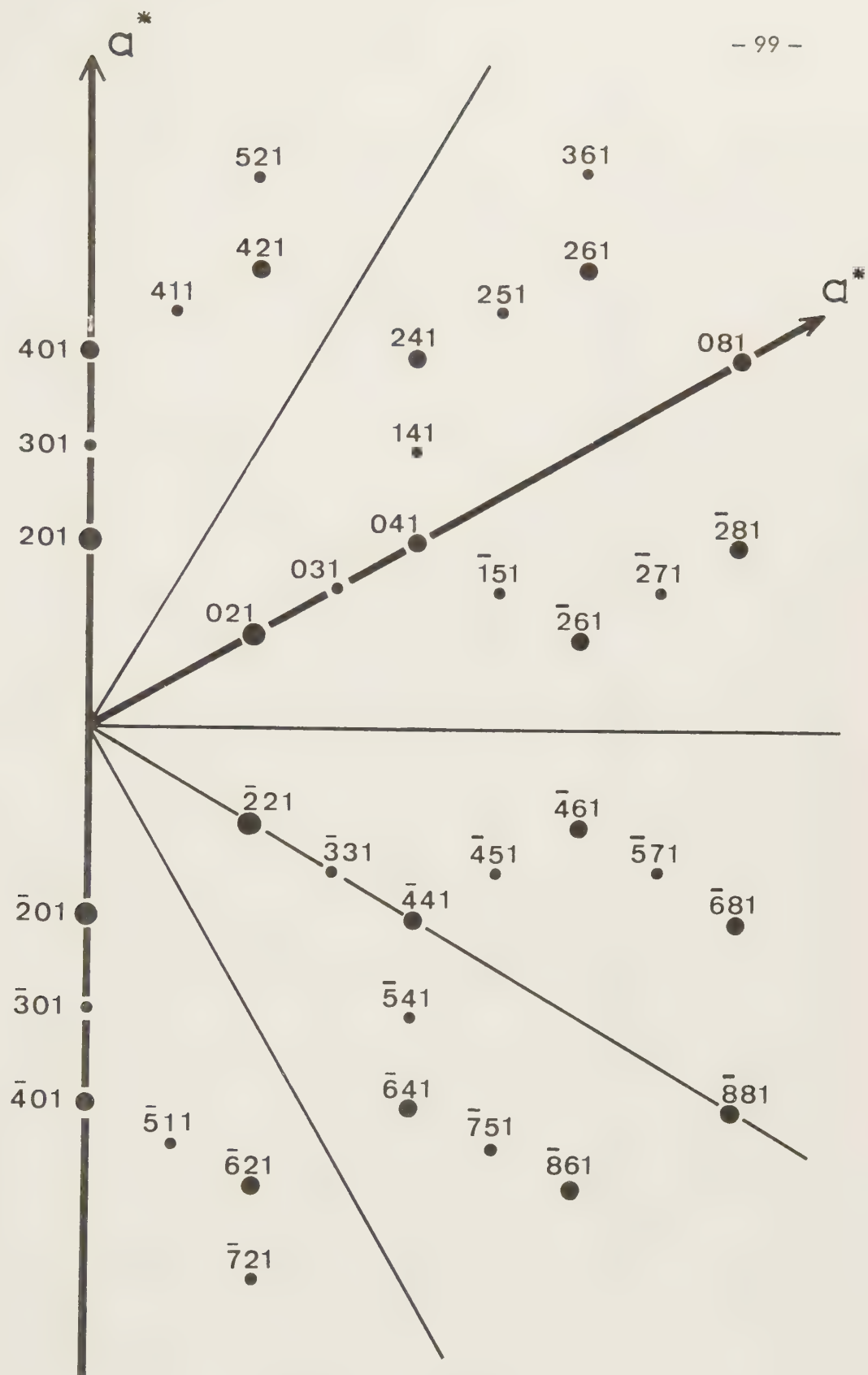


plan $hk0$

Fig. 37



CLICHE D - $\text{Cr}_{0.25}\text{NbSe}_2$
Projection de la fonction de Patterson sur le
plan xoy



plan $hk1$

Fig. 38 a

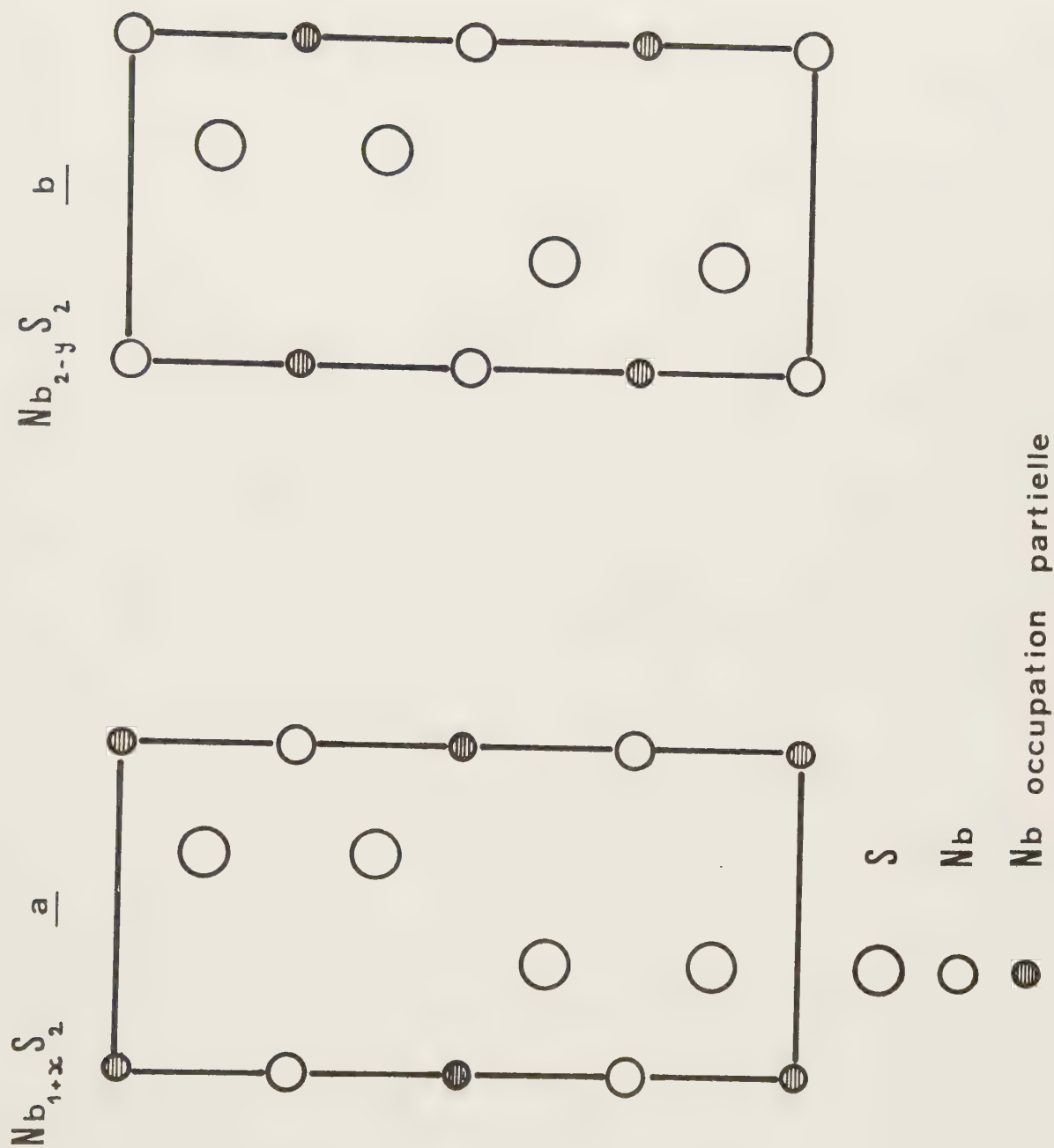


Fig. 39

Nous avons pour notre part, envisagé également les deux hypothèses.

VAN DEN BERG, dans une récente publication (36) propose l'arrangement b pour les systèmes $M_{0,25} Nb S_2$.

Nous avons alors effectué le calcul des facteurs de structures dans les deux cas :

— l'hypothèse a mène à un facteur de reliabilité $R = 0,23$

— l'hypothèse b mène à un facteur de reliabilité $R = 0,51$.

Ces facteurs de structure étant calculés sans que l'on ait corrigé les intensités mesurées par le coefficient d'absorption, ces valeurs n'ont qu'une signification relative. Cependant, elles sont suffisamment différentes pour ne laisser subsister aucun doute sur la validité de l'hypothèse (a). Nous avons donc rejeté l'hypothèse (b) qui aurait été la seule envisagée par VAN DEN BERG pour les phases $M_{0,25} Nb S_2$. L'hypothèse (a) déjà retenue par JELLINEK pour les phases $Nb_{1+x} S_2$, permet alors d'envisager les positions atomiques suivantes :

12 Se	en position	$x, 2x, z$ (12k)	avec $x = \frac{1}{6} z \simeq 1/8$
4 Se	en position	$1/3, 2/3, z$ (4f)	avec $z \simeq 5/8$
6 Nb	"	$x, 2x, 1/4$ (6h)	avec $x = \frac{1}{2}$
2 Nb	"	$0, 0, \frac{1}{4}$ (2b)	
2 M	"	$0, 0, 0$ (2a)	

Nous avons tenté un affinement des positions occupées par le sélénium.

En fonction des valeurs prises par la cote z du sélénium, le minimum correspond à $z = 0,116$. Il est remarquable que cette valeur soit également celle obtenue par KADIJK pour $Nb Se_2$ lui-même : ceci souligne la grande rigidité de la structure d'accueil.

La figure 40 montre la répétition ordonnée des sites occupés par le chrome dans un plan $0\ 0\ 1$. Sur cette figure, nous avons décomposé l'édifice en feuillets

"prismatiques" Nb Se₂ afin de faire apparaître la coordinence octaédrique prise par le chrome entre ces feuillets.

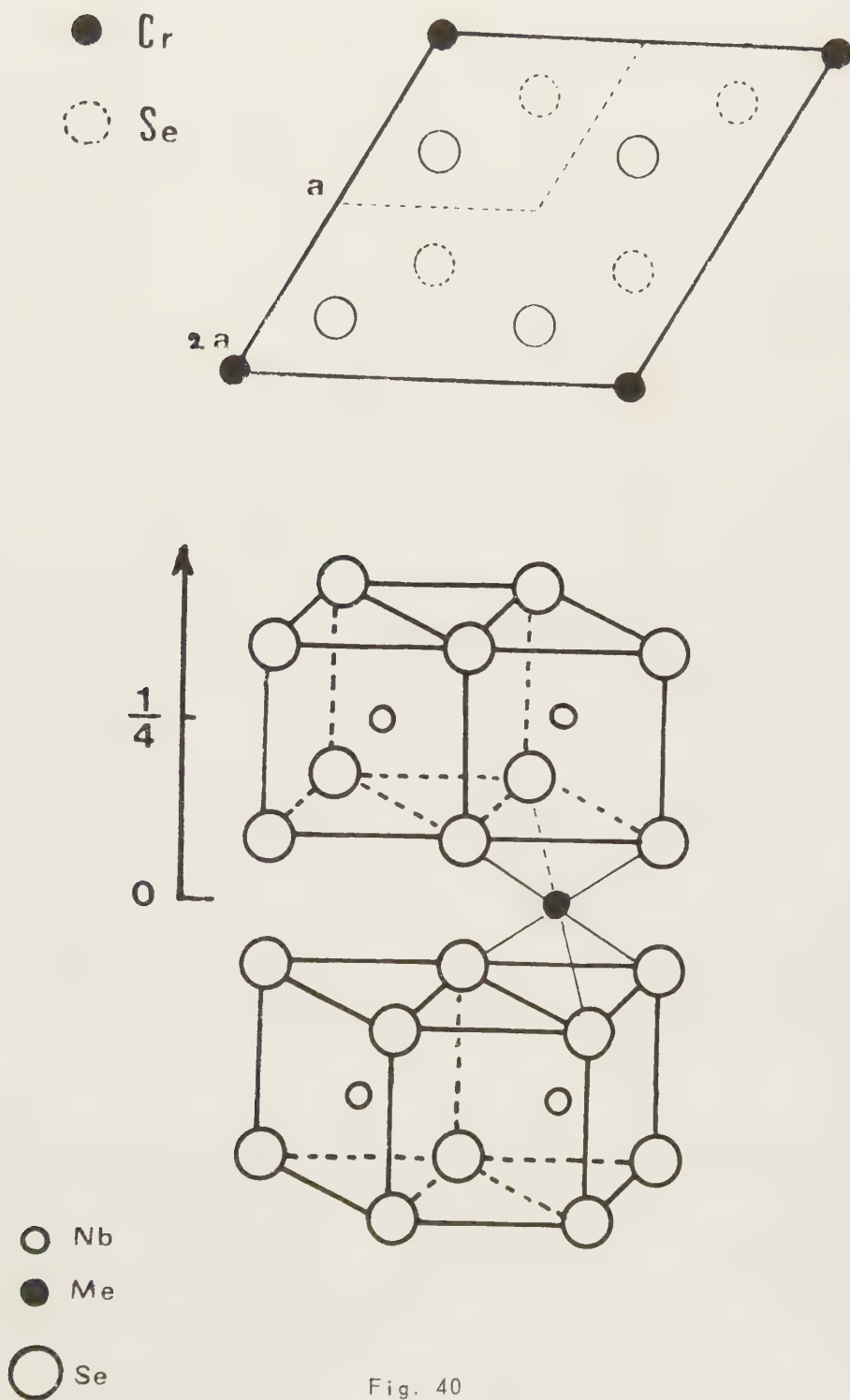


Fig. 40

L'édifice dérive donc directement du réseau Nb Se_2 par occupation ordonnée par le chrome des sites octaédriques vides dans les plans $0\ 0\ l$ de cotes 0 et $\frac{1}{2}$.

II - Etude de la structure $\text{M}_{0,33} \text{Nb Se}_2$.

Des cristaux de bonne qualité ont été obtenus pour $\text{Fe}_{0,33} \text{Nb Se}_2$. Les méthodes classiques de la radiocristallographie confirment la symétrie hexagonale. Les diagrammes de Weisseberg font apparaître une surstructure. Les paramètres de la maille élémentaire valent alors :

$$\begin{aligned} a &= 5,976 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 12,690 \pm 0,005 \pm \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous nous trouvons donc en présence d'une surstructure du type $a'\sqrt{3}, c'$. Le tableau X a donné les diverses distances réticulaires observées pour $\text{Fe}_{0,33} \text{Nb Se}_2$. Les indices de Miller qui leur sont affectés permettent de dégager les règles suivantes : les taches $0\ 0\ l$ n'existent que pour $l = 2n$, par ailleurs les indices $h\ k\ l$ sont tels qu'aucune condition n'est imposée.

Ces conditions, rapprochées du groupe de symétrie de Laüe, $6/mmm$ reconnu sur les diagrammes de Laüe par transmission, nous permettent de conclure au groupe d'espace $P\ 6_3\ 22$. La densité mesurée, $d = 6,74$, implique la présence de six motifs $\text{Fe}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 6,83$). $\text{Fe}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ est isotype des phases $\text{M}_{0,33} \text{Nb S}_2$ de VAN DEN BERG (36) ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) et de LE BLANC et ROUXEL (33) ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$).

Les seules positions atomiques possibles du chrome en $2d = 2c \dots \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ font que la structure $\text{M}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ dérive directement de Nb Se_2 par occupation ordonnée des sites octaédriques. L'ordre entre lacunes et sites occupés est tel dans les plans $0\ 0\ l$ de cotes 0 et $\frac{1}{2}$ que nous ayons effectivement $a = a'\sqrt{3}$ et $c \approx c'$. La figure 41 illustre le nouveau type d'ordre présent dans les plans $0\ 0\ l$ considérés.

● $M = Mn, Fe, Co, Ni$.

○ Nb

○ S

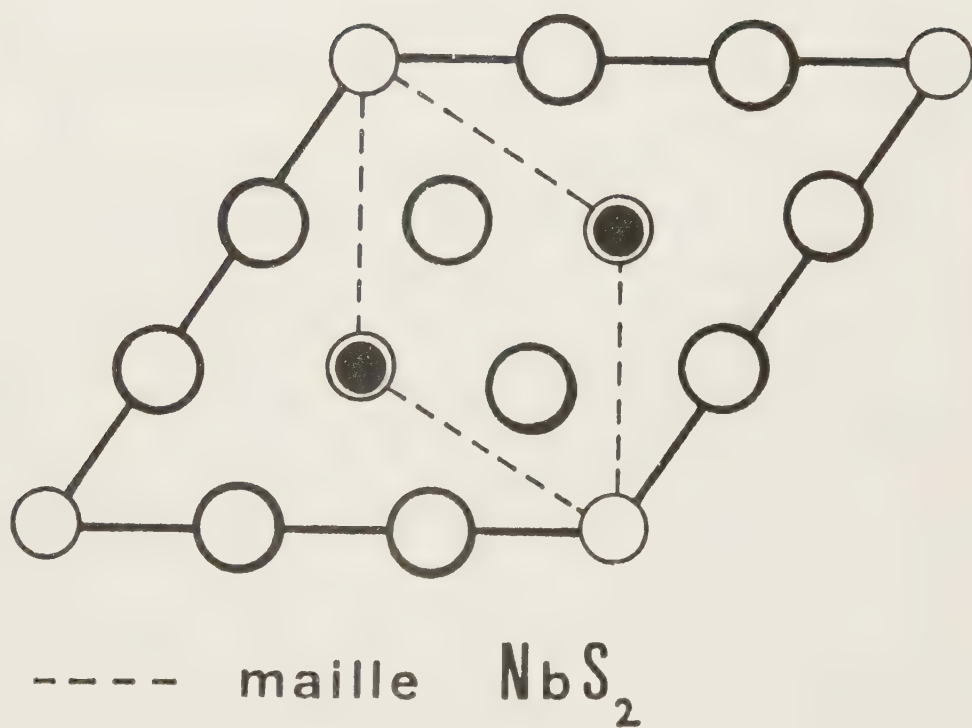


Fig. 41.- Structure $M_{1/3}NbS_2$ (d'après Van den Berg)

I - Discussion de la variation des paramètres dans les séries $M_x \text{Nb Se}_2$.

Les variations de paramètres observées pour les phases $M_x \text{Nb Se}_2$ ne peuvent s'expliquer simplement ainsi que nous l'avons indiqué au chapitre IV. Ces variations suggèrent au contraire un effet de champ cristallin. Nous avons alors tracé la courbe (fig. 42) donnant l'écart ΔC par rapport au paramètre c de Nb Se_2 , en fonction du nombre d'électrons d de chaque élément M . Ceci a été fait pour toutes les compositions $M_{0,25} \text{Nb Se}_2$ et $M_{0,33} \text{Nb Se}_2$. Le rapprochement est évident avec la courbe théorique classique rendant compte des rayons de cations M^{++} en état haut spin dans un environnement octaédrique.

On pourrait donc penser, en tenant compte de la coordinence octaédrique observée dans nos phases, qu'un état d'ionisation M^{++} haut spin est très probable. Cependant, la contraction importante observée dans le cas du cobalt et du nickel indique clairement que la pénétration de l'élément M dans l'édifice ne se limiterait pas dans cette hypothèse au seul effet géométrique lié à la taille de l'ion M^{++} , éventuellement corrigé de l'effet de champ cristallin. Cette contraction suggère au contraire la présence d'un facteur électrostatique qui pourrait correspondre à une attraction entre couches M^{++} et feuillets ionisés $(\text{Nb Se}_2)^{2-}$. La délocalisation électronique impliquée par un tel schéma déterminerait un paramagnétisme indépendant de la température.

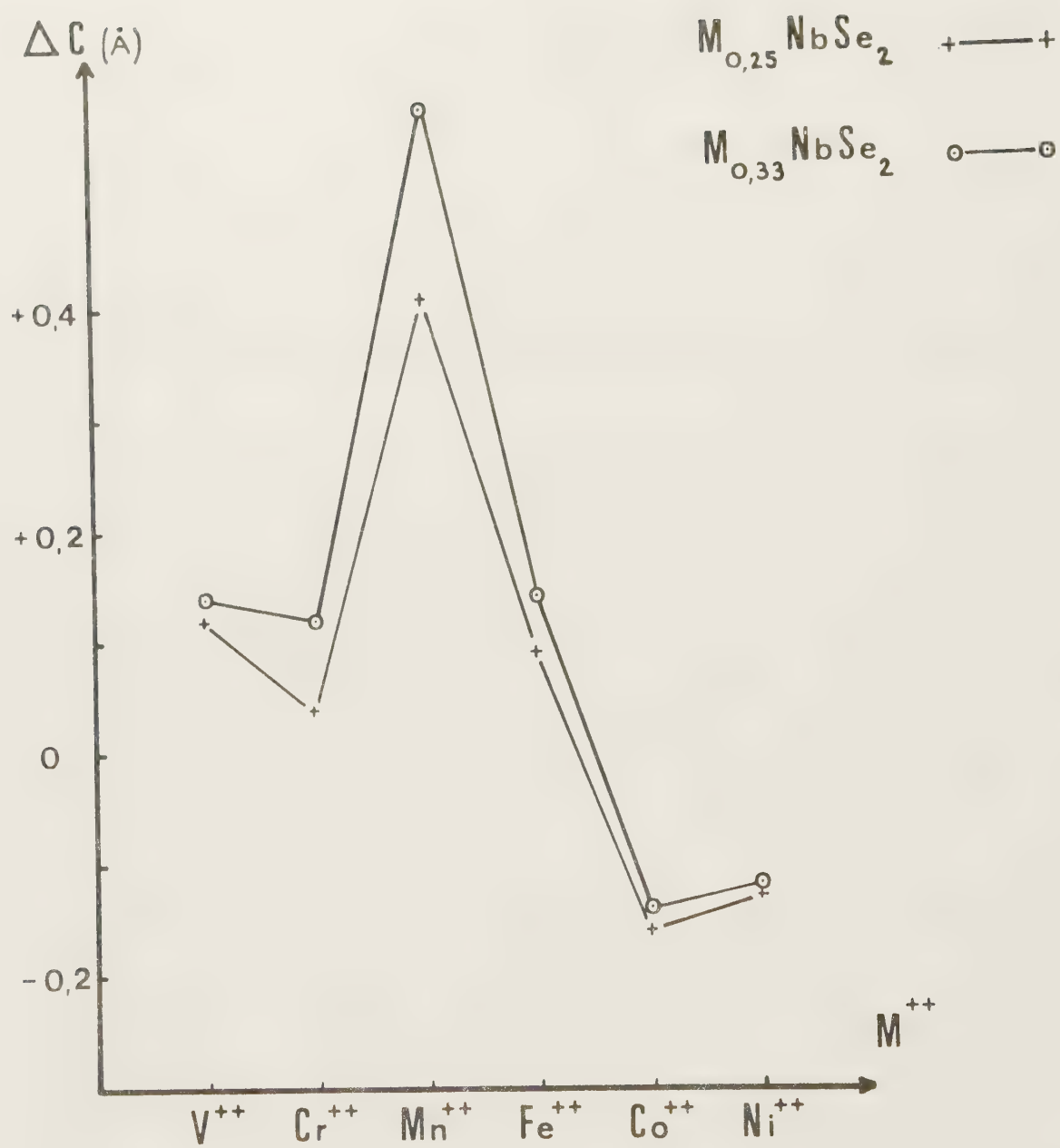


Fig. 42

Nous avons effectué une étude magnétique de nos produits afin de vérifier les hypothèses précédentes.

II - Mesures magnétiques.

Les mesures magnétiques ont d'abord été faites aux laboratoires des Professeurs Prigent et Lucas à Rennes, pour la série des dérivés $M_{0,33}$ et $M_{0,25} Nb Se_2$ jusqu'à la température de l'azote liquide. Les résultats conduisent à des conclusions identiques dans les deux séries pour un même élément M.

Nous rendrons compte des résultats concernant les compositions $M_{0,33} Nb Se_2$ sauf dans le cas du fer et du cobalt où les mesures concernant les échantillons $Fe_{0,33}$ et $Co_{0,33}$ présentent une légère dispersion que nous attribuons à la présence, pour cette composition limite, d'une infime quantité de métal non combiné (ferromagnétique) : pour ces deux éléments, nous donnons les résultats des mesures concernant $Fe_{0,25} Nb Se_2$ et $Co_{0,25} Nb Se_2$.

Le comportement des échantillons a été étudié selon la méthode de Faraday entre 85 et 300 °K grâce à un cryostat à air liquide et à réchauffement interne permettant une étude par paliers avec une précision de $\pm 1^\circ K$. Toutes les mesures sont effectuées sous 500 mm d'hélium. La substance étalon est le sel de Mohr. Une balance Cahn R G permet les mesures de la force exercée par le champ magnétique (10 000 œersteds) avec une précision au moins égale à 0,01 mg. Les corrections diamagnétiques ont été faites.

Les mesures ont été reprises jusqu'à la température de l'hélium liquide, au laboratoire de Mr. Villers (C.N.R.S. Bellevue) à chaque fois que les mesures précédentes suggéraient la possibilité d'un ordre magnétique à plus basse température (c'est-à-dire pour tous les échantillons sauf ceux du fer déjà ordonnés dans la première zone de température.)

$V_{0,33} Nb Se_2$ est paramagnétique de type Curie-Weiss. La figure 43 rend compte de la variation $\frac{1}{\chi} = f(T^\circ K)$. On remarque un écart à la loi de Curie-Weiss, les points se situant sur une courbe et non sur une droite. Le léger

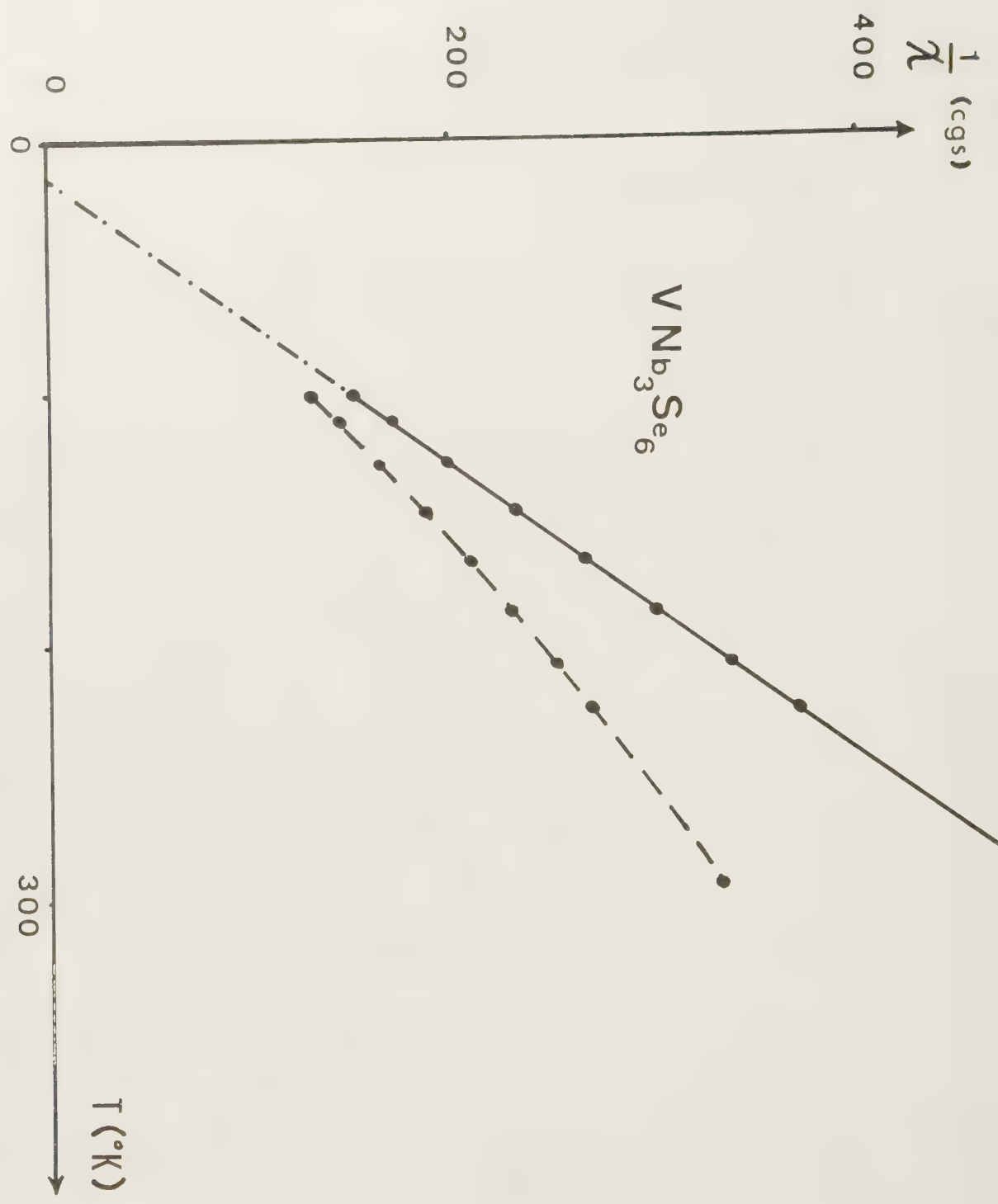


Fig. 43 $\frac{1}{\chi}$ molaire = $f(T^{\circ}\text{K})$

écart constaté peut s'expliquer par la superposition d'un paramagnétisme indépendant de la température à un paramagnétisme de Curie-Weiss. Si l'on effectue alors une correction constante :

$$\chi_{\text{P.I.T.}} = 330.10^{-6} \text{ cgs}$$

sur chaque susceptibilité, la courbe $\frac{1}{\chi - \chi_{\text{P.I.T.}}}$ en fonction de la température absolue devient linéaire (courbe en trait plein). La valeur $\chi - \chi_{\text{P.I.T.}}$ représente alors la véritable susceptibilité correspondant au paramagnétisme de l'électron célibataire. Le moment magnétique par motif $\text{V Nb}_3 \text{Se}_6$, égal à $2,70 \mu\text{B}$, diffère nettement du moment attendu pour V^{++} ($\simeq 3,87 \mu\text{B}$) en configuration octaédrique haut spin.

$\text{Cr}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ et $\text{Mn}_{0,33} \text{Nb Se}_2$ sont ferromagnétiques au-dessous de 75°K et de 30°K respectivement (fig. 44 et 45). Au-dessus de ces températures les échantillons sont paramagnétiques de Curie-Weiss avec un paramagnétisme indépendant de la température sous-jacent. La même correction que dans le cas du vanadium permet de remonter aux moments que nous trouvons égaux respectivement à $3,88 \mu\text{B}$ pour le chrome et $4,90 \mu\text{B}$ pour le manganèse.

$\text{Fe}_{0,25} \text{Nb Se}_2$ présente un comportement antiferromagnétique à basse température (fig. 46). Le point de Neel est à 153°K . Au-delà, le comportement paramagnétique de Curie-Weiss perturbé comme précédemment permet de calculer un moment de $5,10 \mu\text{B}$ par motif $\text{Fe Nb}_4 \text{Se}_8$.

$\text{Co}_{0,25} \text{Nb Se}_2$ est paramagnétique de Curie-Weiss. Après correction (fig. 47), d'un P.I.T., nous avons $\mu = 3,71 \mu\text{B}$ par motif $\text{Co Nb}_4 \text{Se}_8$.

Le dérivé du nickel, $\text{Ni}_{0,33} \text{Nb Se}_2$, est faiblement paramagnétique de Curie-Weiss, après correction par un paramagnétisme indépendant de la température ($\chi_{\text{P.I.T.}} = 50.10^{-6} \text{ cgs}$). Le moment calculé ($2,50 \mu\text{B}$) diffère assez peu de la valeur théorique correspondant à un état Ni^{++} haut spin en entourage octaédrique ($2,83 \mu\text{B}$) (fig. 48). Ce résultat est assez inhabituel, un état diamagnétique ayant été généralement observé au laboratoire (système $\text{Ni}_x \text{Ti}_{1-x} \text{S}_2$ (34)

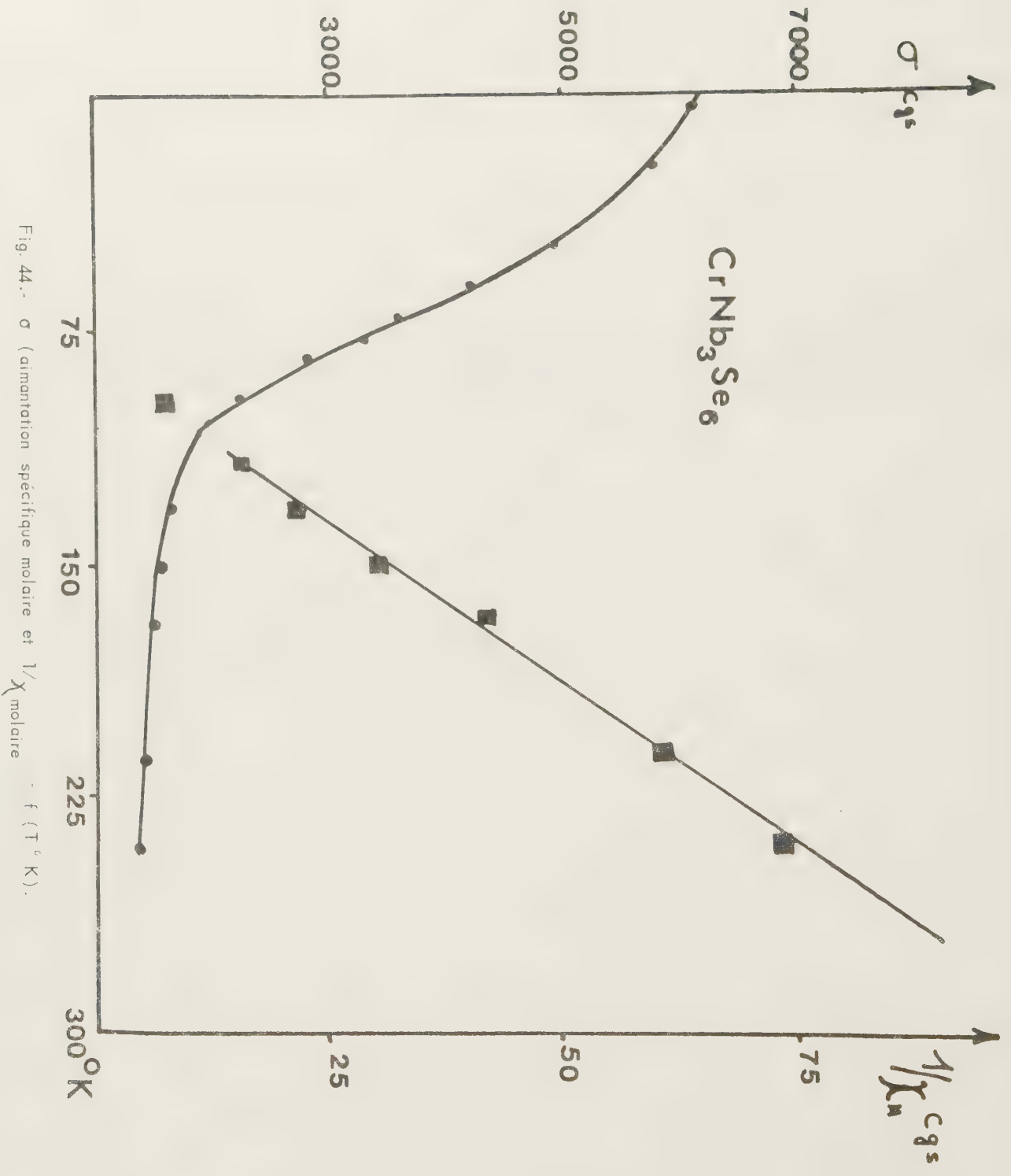


Fig. 44.- σ (aimantation spécifique molaire et $1/\chi_{\text{molaire}}$) $\cdot f(T^\circ\text{K})$.

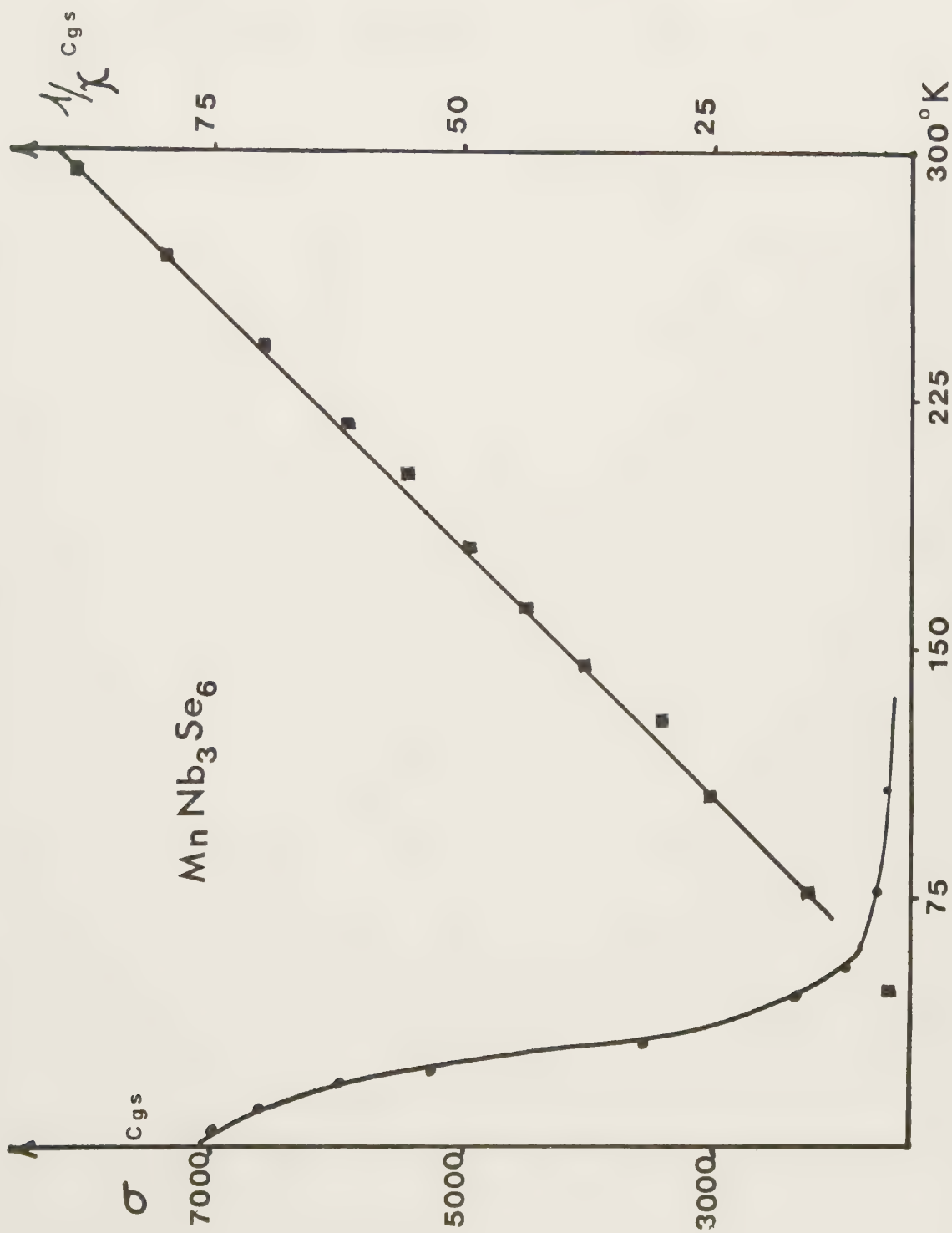
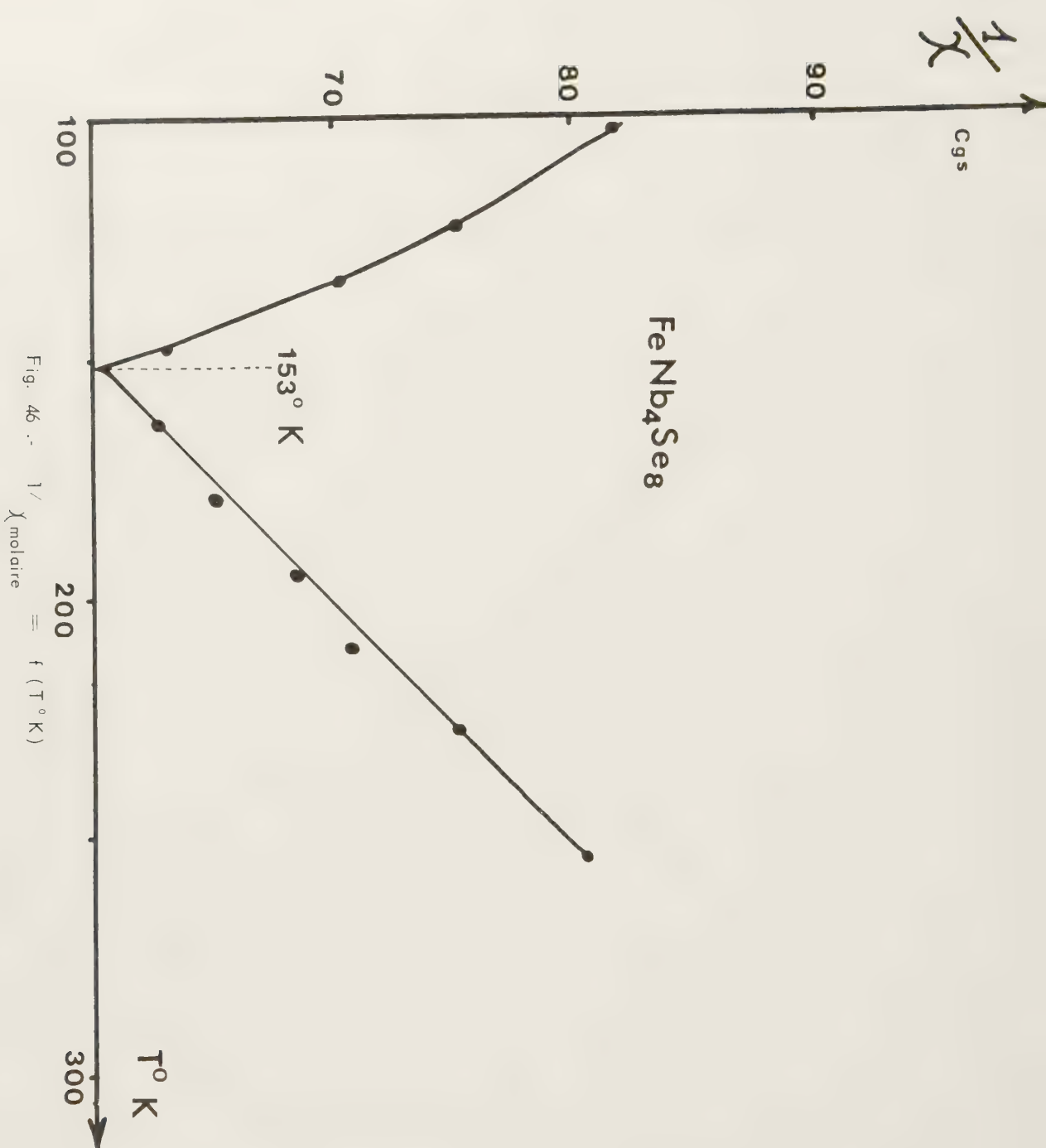


Fig. 45.- σ (aimantation spécifique molaire) et $1/\chi_{\text{molaire}} = f(T^\circ \text{K})$.



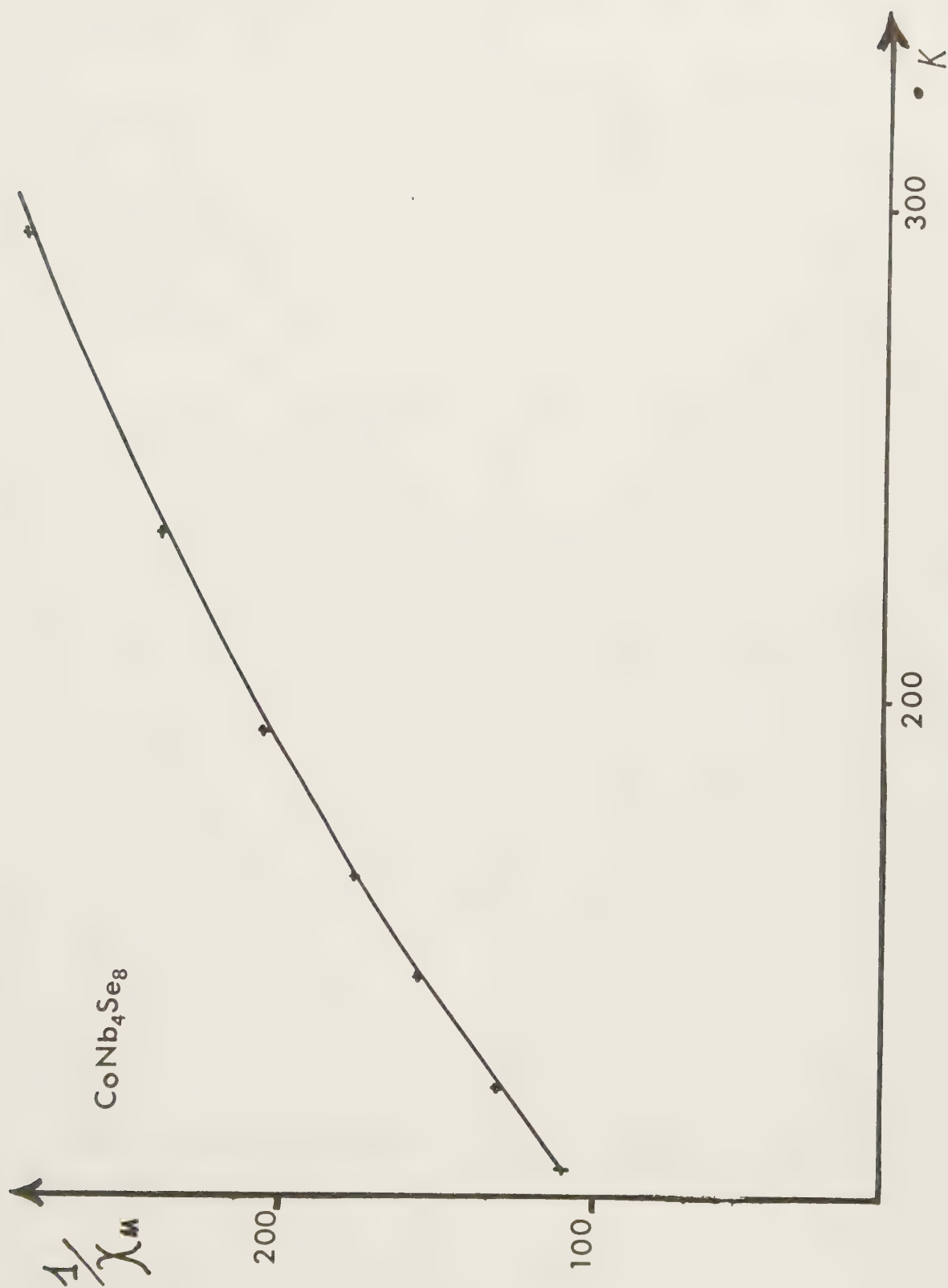


Fig. 47. - $1/\chi_{\text{molaire}} = f(T^{\circ}\text{K})$.

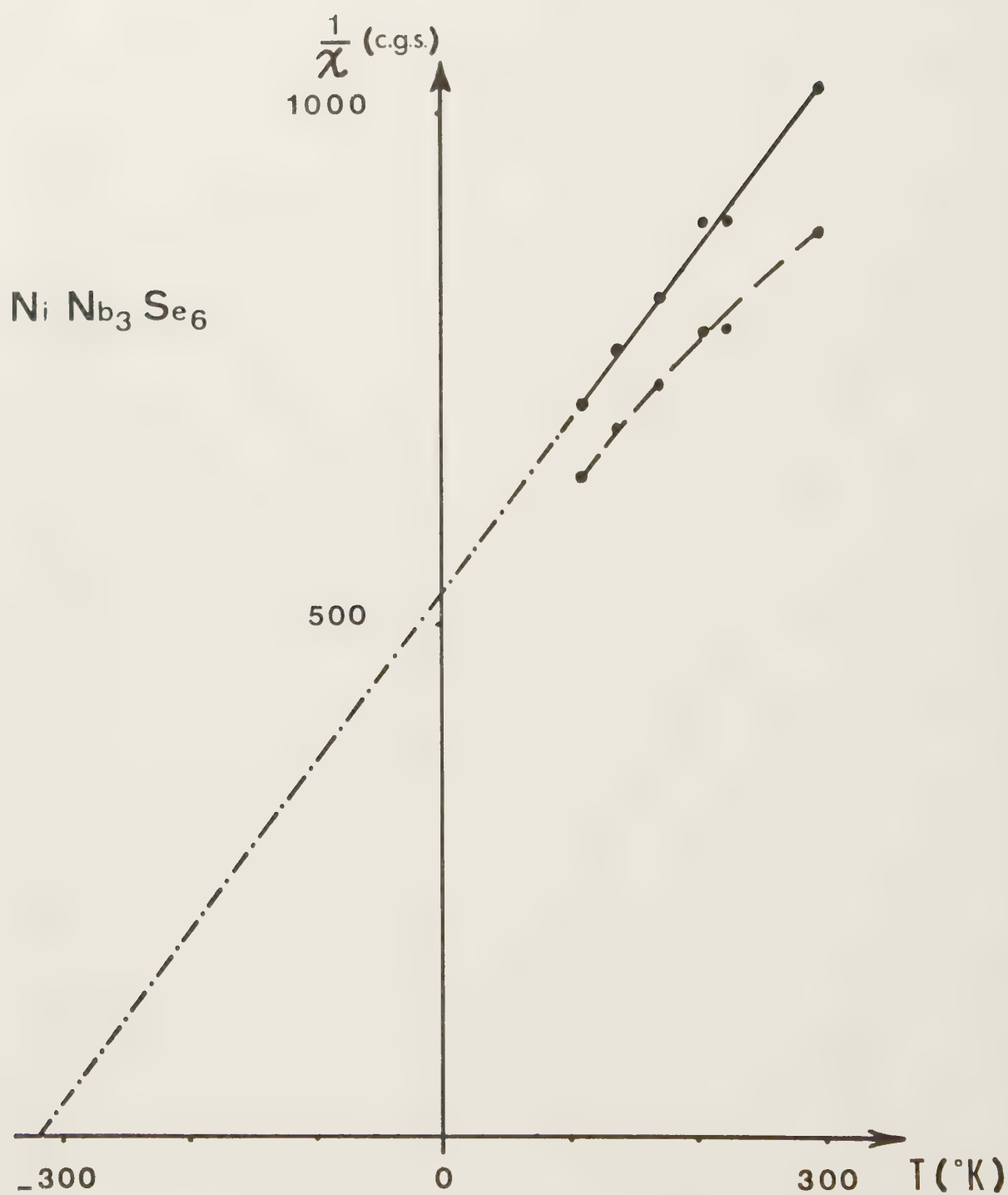


Fig. 48.- $\frac{1}{\chi_{\text{molaire}}} = f(T^{\circ}\text{K})$

et par divers auteurs, et ayant été expliqué par Orgel (37) par une stabilisation en 4 paires des électrons d^8 .

Après avoir déterminé les moments magnétiques expérimentaux de nos composés, nous les avons comparés aux moments magnétiques théoriques correspondant à une configuration M^{++} haut spin, sans tenir compte du rôle magnétique du niobium. Il nous semble en effet que le niobium ne joue pas un rôle magnétique important : trois arguments militent en faveur d'une telle interprétation :

- $NbSe_2$ lui-même ne manifeste qu'un faible paramagnétisme indépendant de la température (35).
- Les chaînes $Nb-Nb$ existent dans nos dérivés, tout comme dans $NbSe_2$.
- De plus, dans les phases $CrMo_2S_4$ et $FeMo_2S_4$, Sergent, GuilleVIC et Chevrel ont mis en évidence un comportement analogue : le moment magnétique est dû au chrome ou au fer, et non au molybdène (38).

Dans ces conditions, le paramagnétisme de type Curie-Weiss, lorsqu'il existe, peut être imputé en totalité à l'élément M. Cependant, il faut remarquer que les moments expérimentaux ne correspondent pas à l'état M^{++} sauf pour Fe, Co et Ni. Pour le manganèse, un état Mn^{3+} est certain ($\mu_{théorique} = 4,90\mu_B$) et pour le chrome, nous aurions également Cr^{3+} ($\mu_{théorique} = 3,87\mu_B$). De même, le vanadium serait au degré 3 ($\mu_{théorique} = 2,83\mu_B$).

Les types d'ordres magnétiques observés à basse température dans le cas du chrome, du manganèse, du fer, cadrent parfaitement avec les états Cr^{3+} , Mn^{3+} et Fe^{++} calculés d'après les variations de χ dans la région paramagnétique de Curie-Weiss.

Les couplages de superéchange $M-Se-M$ qui se produisent sont en effet des interactions σ à 180° . Dans ces conditions, les règles édictées par

Goodenough (39) permettent de prévoir un couplage ferromagnétique pour moins de 5 électrons d , ce qui correspond bien à Cr^{3+} et Mn^{3+} mais serait mis en défaut par Mn^{++} [5 électrons d]. Pour 5 ou plus de 5 électrons d , l'interaction est en effet antiferromagnétique : c'est d'ailleurs ici le cas du fer.

III - Mesures de conductivité électrique.

Ces mesures nous ont apporté trois types de renseignements :

1) — Dans tous les cas, quel que soit l'élément M et pour toute composition, la conductivité est de type métallique. Ce résultat n'est guère surprenant si l'on sait que NbSe_2 lui-même est conducteur de type métallique (40). L'introduction de M a pour effet d'exalter la conductivité. Les mesures ayant été réalisées sur barreaux frittés, il n'est pas possible d'avancer des valeurs absolues pour les conductivités. Nous pouvons toutefois signaler que les mesures correspondant aux échantillons contenant du cobalt et du nickel mènent à des conductivités considérablement plus élevées (entre 5 et 10 fois plus que dans les autres cas).

2) — L'étude menée entre 85 et 700°K pour une série d'échantillons ordonnés de même composition permet de constater une chute de conductivité à une température dépendant de la nature du métal M . La figure 49 a et b illustre les variations $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ pour les divers échantillons $M_{0,33}\text{NbSe}_2$. Un minimum est atteint à 441°C pour le vanadium, 420°C pour le chrome, 234°C pour le fer, 186°C pour le cobalt et 352°C pour le nickel.

Ce minimum correspond très vraisemblablement à la destruction de la surstructure. Les transformations ordre-désordre s'accompagnent en effet toujours d'un abaissement important de conductivité (41). On peut constater que l'état ordonné est le plus stable dans le cas du vanadium et du chrome ; la chute de conductivité est par ailleurs la plus brutale, traduisant une transformation ordre-désordre localisée en température. Le cobalt, le nickel se

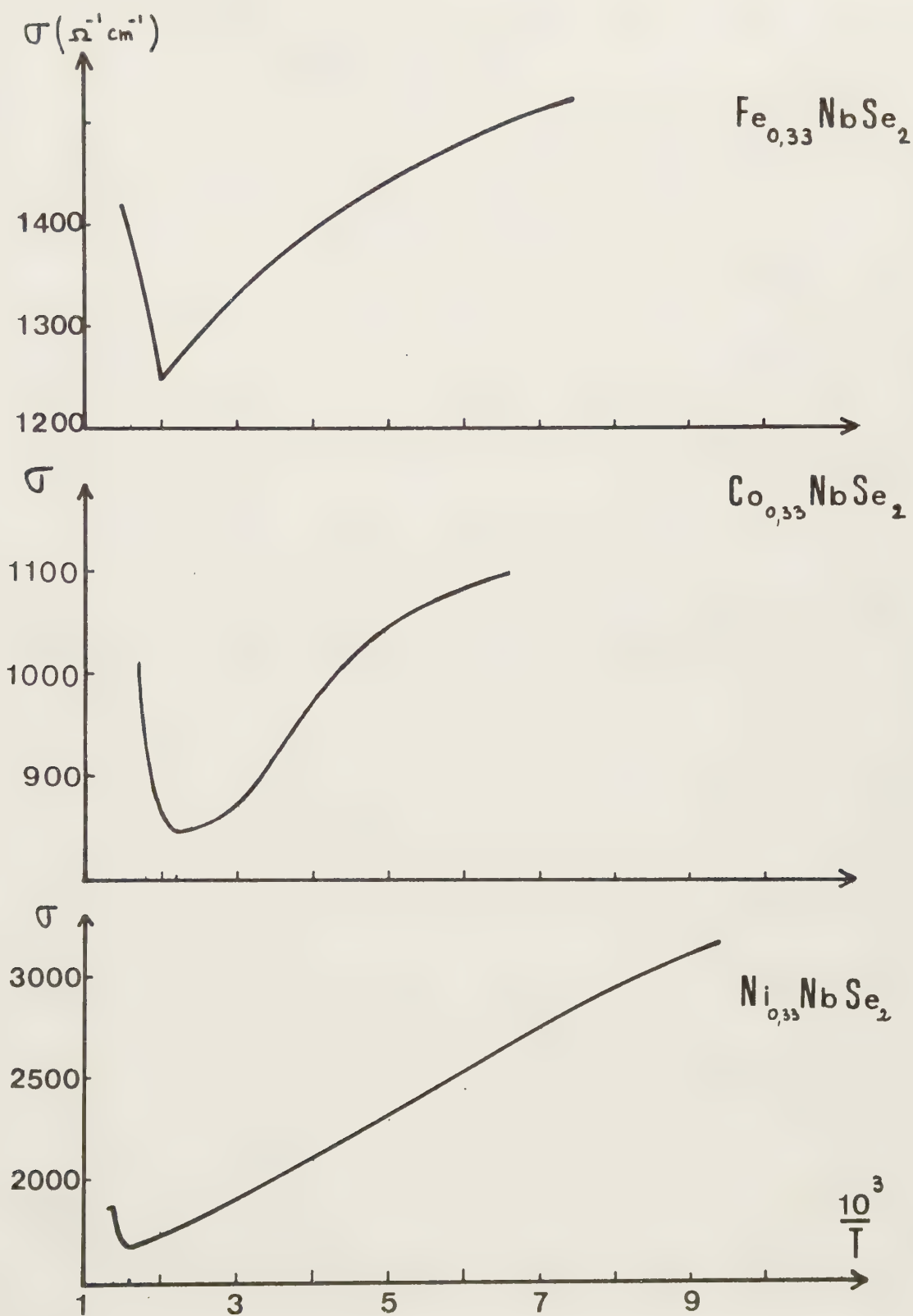


Fig. 49 a -

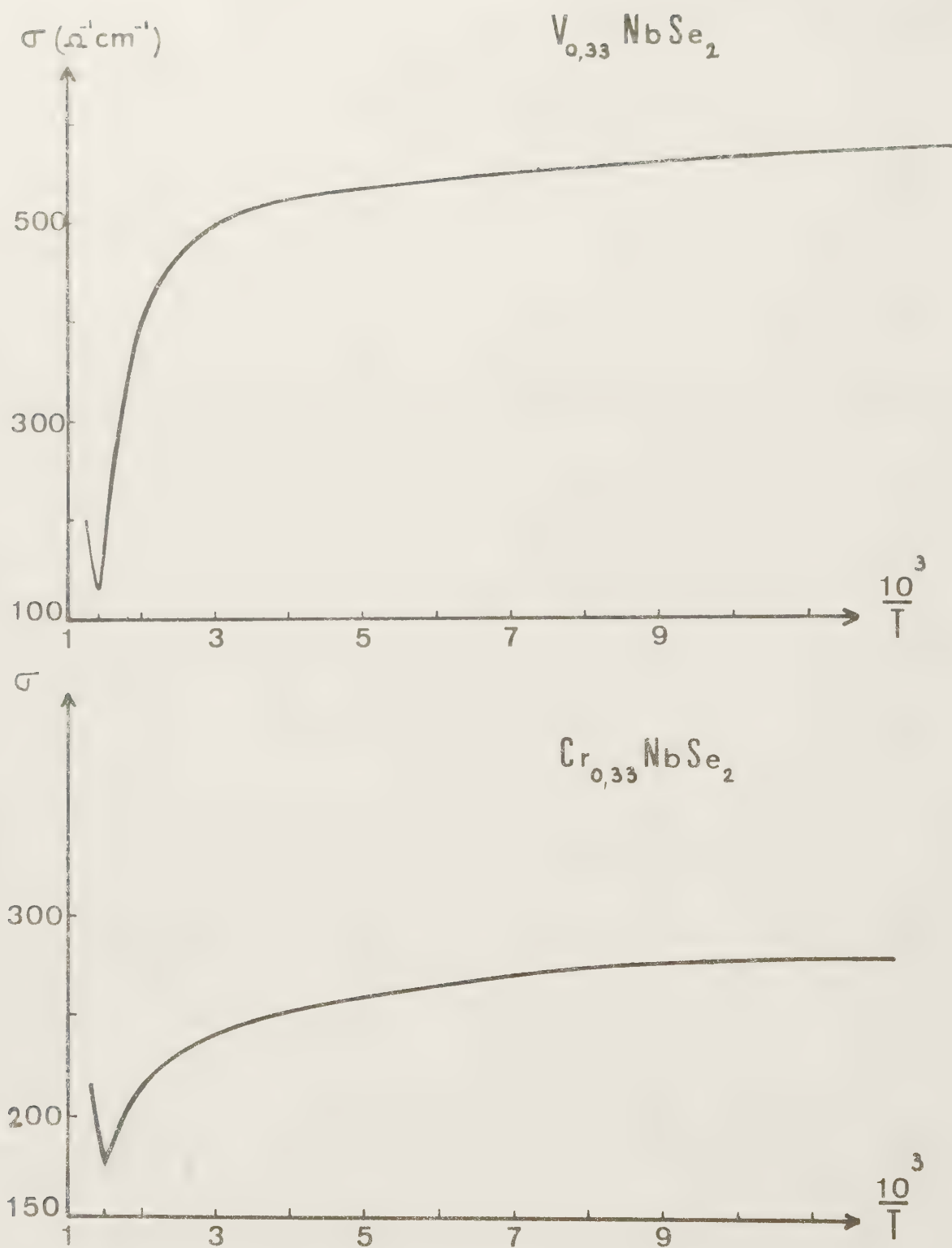


Fig. 49 b -

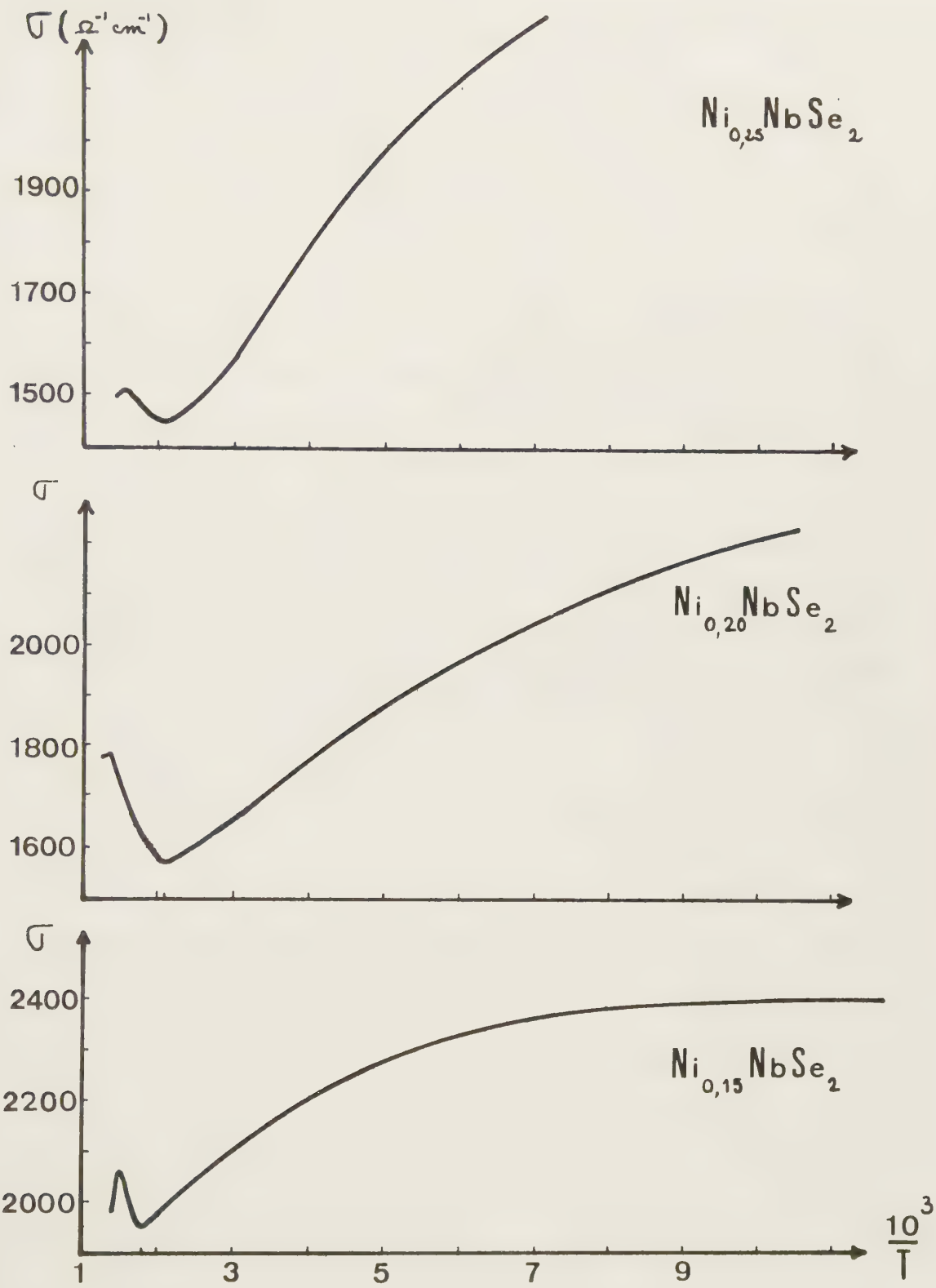


Fig. 50 -

singularisent au contraire par une chute de conductivité lente et progressive indiquant un processus de destruction de l'ordre plus complexe, déjà engagé dès la température ordinaire.

Pour la composition $M_{0,25} Nb Se_2$, des résultats tout à fait analogues ont été obtenus.

3) — Nous avons étudié la variation de conductivité en fonction de la température pour diverses compositions quelconques et pour le même élément M . On sait que pour des compositions différentes de celles qui correspondent aux surstructures, on a maintes fois observé la présence d'un état déjà partiellement ordonné : c'est le cas notamment des alliages fer-aluminium.

Les mesures ont été faites pour une série d'échantillons $M_x Nb Se_2$ relatifs au nickel. La figure 50 indique l'allure des courbes obtenues. Tous les échantillons, même $Ni_{0,15} Nb Se_2$ présentent un minimum caractéristique. Il semble donc que dès les faibles teneurs en élément M , les phases $M_x Nb Se_2$ tendent à adopter préférentiellement un état ordonné.

Alors que ce travail était pratiquement achevé et déjà publié en grande partie (42) (15 décembre 1969), deux équipes de recherche étrangères se sont intéressées à ce sujet :

– Madame Van den Berg (Bell Telephone) a publié en 1970 (43) et 1971 (44) des résultats afférents à l'obtention de phases $M_x \text{NbSe}_2$. Elle indique la préparation d'échantillons $M_{0,50} \text{NbSe}_2$. En fait, il s'agit de cristaux $M_{0,33} \text{NbSe}_2$ ayant grossi au sein d'une poudre de composition $M_{0,50}$, ainsi que le fait apparaître un état de surstructure en $a\sqrt{3}$ et c . Des mesures magnétiques effectuées par cet auteur confirment la nature des phénomènes observés par nous-même mais différent sur les valeurs des températures critiques (Température de Neel de $\text{Fe}_{0,33} \text{NbSe}_2$ à 122°K au lieu de 153°K notamment).

– Mr Verhoeven (Hollande) a présenté le 30 Juin 1971 un mémoire sur le comportement magnétique uniquement de phases $M_x \text{NbS}_2$ et $M_x \text{NbSe}_2$ (aucune publication antérieure). Les mesures sont en parfait accord avec nos résultats (45).

CONCLUSION

Les diséléniures Mo Se_2 et Nb Se_2 sont susceptibles de présenter de larges écarts à la stoechiométrie mais l'analogie structurale des édifices concernés ne se double pas d'une explication commune du phénomène. Les mécanismes responsables de la non stoechiométrie observée dans Mo Se_2 (ou Mo Te_2) et dans Nb Se_2 apparaissent en effet comme très différents bien qu'il nous ait été possible, d'une certaine manière, de considérer ces édifices comme deux types d'ordre différents d'une même structure.

Mo Se_2 et Mo Te_2 peuvent être lacunaires en sélénium ou en tellure. La conservation dans tout le domaine de non stoechiométrie du diamagnétisme de Mo Se_2 et de Mo Te_2 , le signe négatif du coefficient de Hall ne laissent aucun doute sur la présence de lacunes chargées. En fonction de la température, la variation de résistivité, constamment décroissante quand la température croît, indique un comportement semi conducteur classique de type n entre 80 et 450°K, ce qui confirme l'absence d'électrons libres. Les porteurs sont piégés sur les lacunes de tellure ou de sélénium. La formation de ces lacunes chargées a comme corollaire l'apparition d'un niveau permis dans la bande interdite de Mo Se_2 ou Mo Te_2 . La position de ce niveau a pu être donnée en fonction de l'écart à la stoechiométrie. Nb Se_2 est susceptible au contraire d'accueillir un excès métallique : les systèmes M-Nb Se_2 avec $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, mènent ainsi à des phases $\text{M}_x \text{Nb Se}_2$ ($0 < x < 0,33$) correspondant à l'occupation par l'élément M des sites octaédriques primitivement vides du réseau d'accueil. Pour les com-

positions particulières $M_{0,33} Nb Se_2$ et $M_{0,25} Nb Se_2$, l'existence de sur-structures a permis de définir deux possibilités d'occupation ordonnée des sites octaédriques. Ces phases présentent une conductivité métallique sensible à l'occupation ordonnée ou non des sites. Leurs propriétés magnétiques révèlent l'apparition de plusieurs types d'ordres magnétiques à basse température : $Cr_{0,33} Nb Se_2$ est ferromagnétique au-dessous de $75^\circ K$, $Mn_{0,33} Nb Se_2$ au-dessous de $30^\circ K$, $Fe_{0,33} Nb Se_2$ est antiferromagnétique au-dessous de $153^\circ K$. Les structures électroniques des éléments M , suggérées par les moments paramagnétiques observés au-delà des points de Curie ou de Néel, rendent compte, par application des règles de super échange de Goodenough, des types d'ordre observés à basse température.

$Mo_3 Se_4$ et $Mo_3 Te_4$, dont les domaines d'existence ont été précisés par diverses méthodes, ne sauraient se définir comme des phases $Mo_{1+x} Se_2$ ou $Mo_{1+x} Te_2$ avec $x = 0,50$. Ceci marque une nouvelle différence molybdène-niobium, $Nb_3 Se_4$ pouvant être effectivement considéré comme $Nb_{1,50} Se_2$. La structure $Mo_3 X_4$ peut se décrire simplement comme un édifice pseudo cubique, le molybdène occupant le centre des faces, le sélénium ou le tellure se situant aux sommets. Le motif $Mo_6 X_8$ ainsi obtenu comporte donc des octaèdres $[Mo_6]$ et des cubes $[X_8]$. Les vastes cavités délimitées par les cages Mo_6 rendent compte de l'ampleur de la plage de non stoechiométrie présentée par ces dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ L.H. BRIXNER — J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 257, 1962 .
- 2/ L.H. BRIXNER et G. TEUFER — Inorg. Chem., 2, 2992, 1963.
- 3/ E. REVOLINSKY et D.J. BEERNTSEN — J. Appl. Phys., 35, 2086, 1964 .
- 4/ E. REVOLINSKY et D.J. BEERNTSEN — J. Phys. Chem. Solids, 27, 523, 1966.
- 5/ A. LEPETIT — J. Phys. 26, 175, 1965.
- 6/ H. GUENNOC — U S Dept. Com. Office Tech. Serv. A D, 265,
121-146, 1961.
- 7/ F. JELLINEK — Arkiv. Kemi., 20, 447-480, 1963 .
- 8/ K. SELTE et A. KJEKSHUS — Acta. Chem. Scand. 18, 697-706, 1964 .
- 9/ E. WENDEHORST — Z. Anorg. Allg. Chem., 173, 268, 1928.
- 10/ A. MORETTE — C.R. Acad. Sc. Paris, 3, 86-88, 1942 .
- 11/ A. MORETTE — Ann. Chim., 19, 130-143, 1944.
- 12/ A.A. OPALOVSKI et V.E. FEDOROV — Izvest. Akad. Nauk. SSSR,
Neorg. Mater. 2, 3 - 443-447, 1966.
- 13/ V.V. BAKAKINE, Y.I. MIRONOV, A.A. OPALOVSKI, V.E. FEDOROV —
Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR, 3, 98-100,
1966.
- 14/ P.B. JAMES et M.T. LAVIK — Acta. Cryst., 16, 1183, 1968.
- 15/ D. PUOTINEN et R.E. NEWNHAM — Acta Cryst., 14, 691-692, 1961.
- 16/ R. BRUCE et E. BROWN — Acta Cryst., 20, 268, 1966.

- 17 M. SILVERMAN et MEYER — U.S. 3472, 621 (Cl. 23, 204 C 01 bg)
14 oct. 1969.
- 18 H.B. KNOWLES — Bur. of Stand. J. Research., 9, 1, 1932.
- 19 P. HAGENMULLER, M. POUCHARD, L. RABARDEL — Brevet C.N.R.S.
N° 72118, 1965.
- 20 J. LAPLUME — L'onde électrique, 335, 113, 1955.
- 21 C. GOROCHOV — Communication privée.
- 22 A. CASALOT — Thèse Bordeaux, 1968.
- 23 Y. JEANNIN et J. BENARD — C.R. Acad. Sci. Paris, 248, 2875, 1959.
- 24 H.B. GRAY — "the defect solid state".
- 25 F. BENIERE, M. BENIERE et M. CHEMLA — J. Phys. Chem. Solids.,
31, 1205-1220, 1970.
- 26 O. BARS — Thèse 3eme Cycle Rennes 1971.
- 27 V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY — Acta. Cryst., 10, 303, 1957.
- 28 F. MOORE — Acta Cryst, 16, 1169, 1963.
- 29 C.T. PREWITT — Fortran IV Full. Matrix Crystallographie Least Squares
Program. SFLS - 5, 1966.
- 30 W.C. HAMILTON — Acta Cryst., 18, 502, 1965.
- 31 H. VON SCHÄFER, H.G.V. SCHENERING, J. TILLACK, F. KUHNEN,
H. WOHRLE, H. BAUMANN — Z. Anorg. Allg. Chem., 353, 305, 1967.
- 32 M. DANOT, A. LEBLANC et J. ROUXEL — Bull. Soc. Chim. 8, 2670 -
2675, 1969.
- 33 J. ROUXEL, A. LEBLANC et A. ROYER — Bull. Soc. Chim. 6, 2019-2022,
1971.
- 34 M. DANOT et J. ROUXEL — C.R. Acad. Sc. Paris, 271, 998-1001, 1970.
- 35 F. KADIJK et F. JELLINEK — Thèse Gröningen, 1969.
- 36 J.M. VAN DEN BERG et P.M. COSSEE — Inorg. Chim. Acta, 2, 2,
143-148, 1968.
- 37 L.E. ORGEL — "Chimie des métaux de transition". (Théorie du champ des
ligandes).

- 38/ R. CHEVREL, J. GUILLEVIC et M. SERGENT - C.R. Acad. Sc. Paris,
271 C, 1240 - 1242, 1970.
- 39/ J.B. GOODENOUGH - Phys. Rev., 171, (2), 466 - 479, 1968.
- 40/ T.J. WEITING - J. Phys. Chem. Solids., 31, 2151 - 2154, 1970.
- 41/ C.S. BARRETT - "Structure des Métaux", 268 - 271.
- 42/ A. MEERSCHAUT, M. SPIESSER et J. ROUXEL - C.R. Acad. Sc. Paris,
270 C, 45 - 48, 1970.
- 43/ J.M. VOORHOEVE née VAN DEN BERG et R.C. SHERWOOD - J. Phys.
Chem. Solids, 32, 167 - 173, 1971.
- 44/ J.M. VOORHOEVE née VAN DEN BERG, et M. ROBBINS - J. Solid.
State, Chem. 1, 134 - 137, 1970.
- 45/ K.G. VERHOEVEN - Thèse. Leyde, 30 Juin 1971.
-

